



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

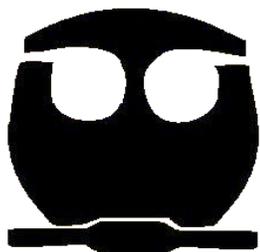
**“SÍNTESIS DE NUEVOS COMPLEJOS
CARBÉNICOS DE CETENAS N,S-ACETALES”**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO**

P R E S E N T A :

ALBERTO CEDILLO CRUZ



MÉXICO, D. F.

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente	Dra. Gloria Pérez Cendejas
Vocal	Dr. Cecilio Álvarez Toledano
Secretario	Dr. Carlos Damián Zea
Primer Suplente	Q. Rodolfo Álvarez Manzo
Segundo Suplente	Dr. Fernando Cortés Guzmán

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Química Inorgánica 4 del Instituto de Química de la UNAM.

Asesor del tema

Sustentante

Dr. Cecilio Álvarez Toledano

Alberto Cedillo Cruz

Agradecimientos

Agradecimientos

A mis padres

Por concederme su apoyo incondicional en el sendero de la vida

A mis hermanos

Por su apoyo, confianza y motivación

A la Universidad Nacional Autónoma de México

Por la excelente formación académica que he recibido

Al Dr. Cecilio Álvarez Toledano

Por su generosa invitación a formar parte de su equipo de trabajo, por ayudarme a culminar éste proyecto pero sobre todo por brindarme su amistad.

Al Dr. José López y a la Dra. Ma. del Carmen Ortega

Por aportar sus valiosas observaciones y correcciones a éste proyecto, por atender mis consultas a la brevedad posible, por su amistad y confianza

A mis amigos

Omar, Jessica, Julián, Haidée, Liliana, Mónica, Gaby, Claudia, Paty, Jovani, Ricardo, Luis

Por coincidir y permitirme crecer a su lado, por su amistad, ayuda, confianza y lealtad

Por los momentos de lucidez

Agradecimientos

Al H. Jurado

Por su tiempo, comentarios y observaciones

Al proyecto DGAPA-PAPIIT IN-211706

Por la beca otorgada para realizar éste proyecto

Al personal encargado de las técnicas espectroscópicas y de difracción de rayos X

Q. F. B. Ma. Del Rocío Patiño encargada del laboratorio de Infrarrojo

I. Q. Luis Velasco y M. en C. Javier Pérez encargados del laboratorio de Espectroscopía de Masas

M. en C. César I. Sandoval del laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear.

Dr. Rubén Alfredo Toscano encargado del laboratorio de Difracción de Rayos X

A todo el personal de la Facultad de Química y del Instituto de Química, a los que participaron en mi formación académica así como a los que estuvieron vinculados de alguna forma con éste proyecto

Mi más sincero agradecimiento

	CAPÍTULO I	
<i>Introducción</i>		1
	CAPÍTULO II	
<i>Objetivos</i>		2
	CAPÍTULO III	
<i>Antecedentes</i>		3
3.1 Carbenos		3
3.1.1 Carbenos orgánicos		3
3.1.2 Carbenos metálicos		4
3.1.3 Carbenos de Schrock		5
3.1.4 Carbenos de Fischer		6
3.1.5 Síntesis de complejos carbénicos de Fischer		8
3.1.6 Reactividad de los complejos carbénicos de Fischer		8
3.1.6.1 Reacción de sustitución nucleofílica		9
3.1.6.2 Reacción de adición electrofílica		10
3.1.6.3 Reacción de condensación		11
3.1.6.4 Intercambio de ligantes		12
3.2 Cetenas		12
3.2.1 Síntesis de cetenas		13
3.2.2 Acetales de cetena		15
3.2.3 Síntesis de acetales de cetena		16
	CAPÍTULO IV	
<i>Metodología Experimental</i>		18
4.1 Materiales y Métodos		18

4.2 Metodología Experimental	20
4.2.1 Síntesis de etoximetilcarbenos de cromo y tungsteno	20
4.2.2 Síntesis de pirrolidinmetilcarbenos de cromo y tungsteno	22
4.2.3 Síntesis de cetena <i>N,S</i> -acetal etoxicarbena de tungsteno	24
4.2.4 Síntesis de cetena <i>N,S</i> -acetal pirrolidincarbena de cromo	26
4.2.5 Síntesis de cetena <i>N,S</i> -acetal cíclica pirrolidincarbena de cromo	28
4.2.6 Síntesis de cetena <i>N,S</i> -acetal cíclica pirrolidincarbena de tungsteno	30
 CAPÍTULO V 	
<i>Resultados y Análisis de Resultados</i>	32
5.1 Síntesis de etoximetilcarbenos y pirrolidinmetilcarbenos	32
5.2 Síntesis de nuevos complejos carbénicos de cetenas <i>N,S</i> -acetales	35
 CAPÍTULO VI 	
<i>Conclusiones</i>	54
 CAPÍTULO VII 	
<i>Referencias</i>	55

Introducción

Los compuestos organometálicos son aquellas entidades que contienen en su estructura al menos un enlace carbono-metal. Han sido desarrollados compuestos organometálicos prácticamente con todos los metales, no obstante en el caso de los metales de transición se tiene un interés especial, ya que es posible desarrollar un sin número de aplicaciones en catálisis y síntesis con estos complejos. La reactividad de estos compuestos presenta una sinergia entre el fragmento metálico y el fragmento orgánico.

Entre los complejos obtenidos de los metales de transición, destacan los complejos carbénicos de Fischer (prueba de ello es la atribución del premio Nobel de Química 2005 a Yves Chauvin, Robert H. Grubbs y Richard R. Schrock por su contribución en este campo¹), dado que presentan una amplia gama de aplicaciones, tanto como sintones y/o como catalizadores en diferentes reacciones para la preparación de moléculas orgánicas.² El método más versátil para la síntesis de este tipo de complejos es el desarrollado por E. O. Fischer para el primer carbeno sintetizado, el pentacarbonil-(fenilmetoximetilideno) de tungsteno (0) (figura 1).³

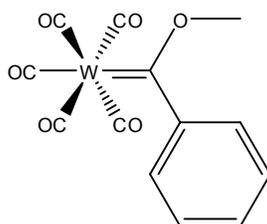


Figura 1. Estructura del pentacarbonil-(fenilmetoximetilideno) de tungsteno (0)

Una fuente importante de compuestos químicos con propiedades interesante son los complejos carbénicos de Fischer con hidrógenos α , ya que al ser tratados con bases adecuadas generan carbaniones que al reaccionar con electrófilos apropiados dan origen a compuestos que por otros métodos sintéticos son difíciles de obtener.

Por tanto, en este trabajo se presenta la síntesis directa de nuevos complejos carbénicos de Fischer que presentan un fragmento ceteno *N,S*-acetal (con posible aplicación como compuestos con actividad biológica y/o en catálisis), derivados de la reacción entre α -aniones de complejos carbénicos de Fischer e isotiocianato de fenilo con posterior alquilación.

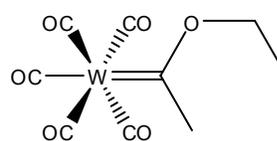
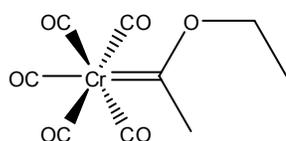
Objetivos

Objetivo General

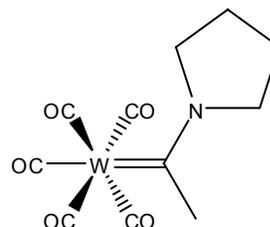
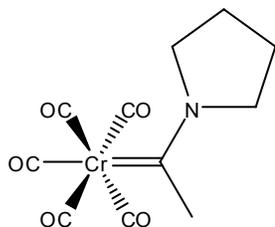
- Estudiar la reactividad de diferentes α -aniones de complejos carbénicos de Fischer frente a isotiocianato de fenilo conllevando a la formación de un grupo cetena *N,S*-acetal.

Objetivos Particulares

- Realizar la síntesis de etoximetilcarbena de cromo (0) y el de tungsteno (0)



- Efectuar la reacción de sustitución nucleofílica del grupo etoxilo en el etoximetilcarbena de Fischer por pirrolidina



- Determinar las condiciones de reacción que favorecen la formación de los complejos carbénicos de Fischer que contienen un fragmento cetena *N,S*-acetal
- Caracterizar los compuestos sintetizados a través de técnicas espectroscópicas comunes (RMN de ^1H , RMN de ^{13}C , IR, EM) y por difracción de rayos X de monocristal cuando sea posible

Antecedentes

3.1 Carbenos

3.1.1 Carbenos orgánicos

Los carbenos orgánicos son moléculas inestables en las que un átomo de carbono se encuentra unido a dos sustituyentes y posee además un par libre de electrones (figura 2). El tiempo de vida media de los carbenos orgánicos en estado libre es corto.

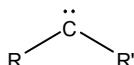


Figura 2. Estructura general de los carbenos orgánicos

Los carbenos presentan dos estados energéticos de acuerdo al spin de sus electrones libres: el *estado singulete* y el *estado triplete*. En el estado singulete los electrones no compartidos se encuentran apareados mientras que en el estado triplete los electrones no compartidos se encuentran desapareados (figura 3). El estado triplete tiene propiedades de radical libre (*diradical*) y es más estable que el estado singulete el cual tiene un comportamiento de carbanión.

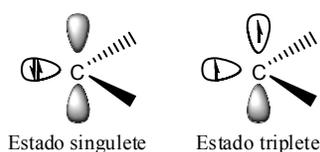
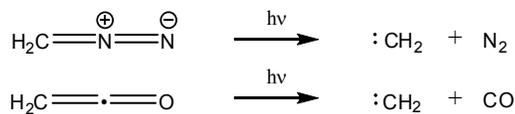


Figura 3. Estado singulete y triplete de un carbeno

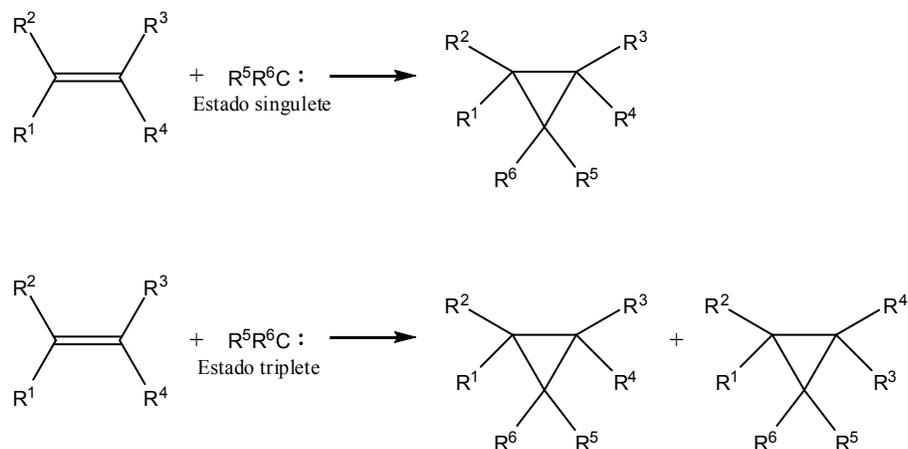
El carbeno más simple es el metileno, que se genera en la fotólisis del diazometano o de la etenona (esquema 1) o a partir de compuestos organometálicos.⁴



Esquema 1. Síntesis de metileno

El comportamiento químico de los carbenos orgánicos depende de la energía relativa de los diferentes estados en que se encuentre, de los sustratos y del método de generación. En

síntesis orgánica los carbenos son empleados en la formación de anillos de tres miembros mediante su adición a olefinas, reacción de ciclopropanación (esquema 2).⁵



Esquema 2. Reacción de ciclopropanación

3.1.2 Carbenos metálicos

Los carbenos pueden ser estabilizados como complejos con metales de transición, denominados *carbenos metálicos* (figura 4). Los cuales son compuestos organometálicos que tienen un doble enlace entre un átomo de carbono y un metal. El primer complejo carbénico de un metal de transición fue reportado por Fischer y Maasböl en 1964,³ desde entonces un gran número de métodos han sido desarrollados dando acceso a varios miles de compuestos, involucrando casi todos los metales de transición.⁶

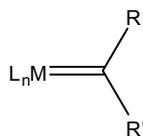


Figura 4. Estructura general de los carbenos metálicos

Las propiedades químicas de un carbeno metálico dependen fundamentalmente de:

- La naturaleza de los sustituyentes en el átomo del carbono carbénico;
- La estructura del fragmento metálico;
- El estado de oxidación del metal.

Los carbenos metálicos pueden ser clasificados como: carbenos de Fischer o electrofílicos (estabilizados por un heteroátomo) y carbenos de Schrock⁷ o nucleofílicos, (conocidos como alquilidenos).

3.1.3 Carbenos de Schrock

La estabilidad en los carbenos de Schrock consiste por una parte en el enlace donador σ ($dsp-sp^2$) además de la π electrodonación, formada por la interacción del orbital d del metal con el orbital p vacío del átomo del carbono carbénico, dado que carece de sustituyentes π donadores⁸ (figura 5).

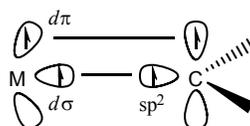
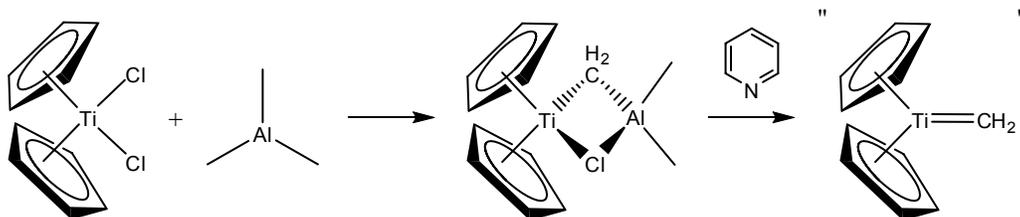


Figura 5. Naturaleza del enlace de un carbeno tipo Schrock

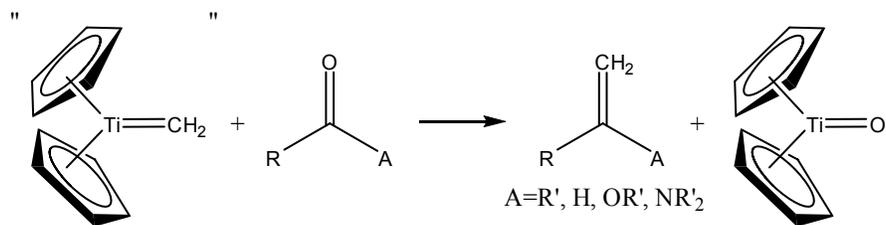
Las principales características de los carbenos de Schrock son:

- Alto estado de oxidación en el metal;
- Estabilizado por el enlace donador σ así como la π electrodonación
- Los sustituyentes son comúnmente grupos alquilo.

El reactivo de Tebbe es el complejo carbénico nucleofílico más estudiado, se prepara por la reacción de trimetilaluminio con dicloruro de titanoceno (esquema 3).⁹ En presencia de piridina este complejo es sintéticamente equivalente a “ Cp_2TiCH_2 ”, y es muy eficiente en convertir grupos carbonilo en metilenos (esquema 4).¹⁰



Esquema 3. Formación de reactivo de Tebbe, en presencia de una base es prácticamente equivalente a “ Cp_2TiCH_2 ”.



Esquema 4. Conversión de carbonilos a metilenos por el complejo “Cp₂TiCH₂”.

3.1.4 Carbenos de Fischer

Los complejos carbénicos de Fischer presentan sustituyentes π donadores que proporcionan estabilidad al complejo carbénico, esta propiedad se atribuye a la interacción entre el orbital p vacío del carbono carbénico y los orbitales p llenos de los sustituyentes, así mismo de la π donación existente (figura 6).⁸

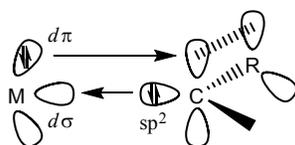


Figura 6. Naturaleza del enlace de un carbeno tipo Fischer

Las principales características de los carbenos de Fischer son:

- a) Bajo estado de oxidación en el metal;
- b) Ligantes π aceptores;
- c) Heteroátomos que puedan donar densidad electrónica al átomo del carbono carbénico.

Debido a las propiedades intrínsecas de los carbenos de Fischer se pueden proponer tres estructuras de resonancia (figura 7), la estructura **a** ejemplifica el carácter de doble enlace metal-carbono carbénico, el cual se debe a la donación del metal a un orbital p vacío del átomo de carbono; la estructura **b** muestra el carácter electrofílico del átomo del carbono carbénico; la estructura **c** ilustra el carácter del doble enlace heteroátomo-carbono carbénico que se debe a la donación de densidad electrónica del heteroátomo a un orbital p vacío del átomo del carbono carbénico, por tanto la estructura resonante **c** constituye la contribución predominante.

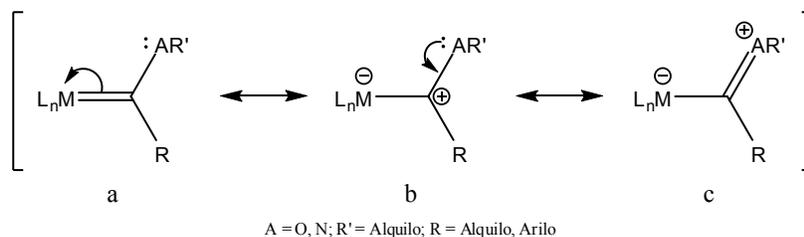


Figura 7. Estructuras de resonancia de un carbeno Fischer

De acuerdo a la estructura del pentacarbonil-((fenil)-metoximetileno) de cromo (0) por difracción de rayos X, se evidencia que el átomo del carbono carbénico y los tres átomos unidos a él son coplanares. La distancia entre el átomo del carbono carbénico y el átomo de cromo es de 2.04 Å, por tanto más pequeña que la distancia para un enlace simple C–Cr (2.21 Å), pero más grande que el valor encontrado para un enlace doble C=Cr (1.88 Å), lo que indica un cierto carácter de doble enlace entre el átomo del carbono carbénico y el metal que se puede explicar debido a la débil retrodonación $d\pi-p\pi$ entre orbitales d llenos del cromo y el orbital p vacío del átomo del carbono carbénico (estructura de resonancia **a** de la figura 7).

La longitud de unión entre el átomo de oxígeno y el átomo del carbono carbénico de 1.33 Å es considerablemente más corta que la longitud de unión entre el átomo de oxígeno y el átomo de carbono del grupo metilo 1.46 Å, lo que indica un carácter parcial de doble enlace entre el átomo de oxígeno y el átomo del carbono carbénico, $p\pi - p\pi$ (estructura de resonancia **c** de la figura 7), el grupo metilo es coplanar con el grupo carbeno y el ángulo C-O-CH₃ es de 121° en concordancia con el carácter parcial de doble enlace entre el átomo del carbono carbénico y el átomo de oxígeno (figura 8).¹¹

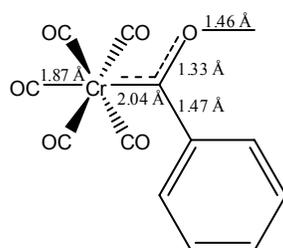
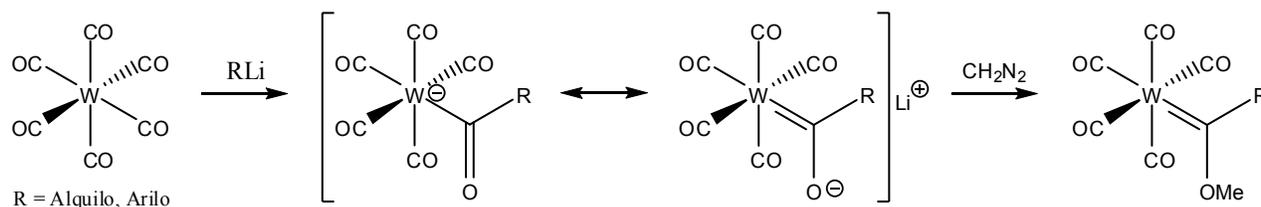


Figura 8. Distancia de enlaces del pentacarbonil-((fenil)-metoximetileno) de cromo (0)

3.1.5 Síntesis de complejos carbénicos de Fischer

El método más utilizado para sintetizar complejos carbénicos de Fischer consiste en la reacción entre un carbonilo metálico y un compuesto organolitiado, seguido de una reacción de alquilación. Fischer y Maasböl³ fueron los primeros en utilizar este método empleando hexacarbonilo de tungsteno (0) y metillitio o fenillitio para generar un anión que posteriormente se alquila con diazometano (esquema 5).



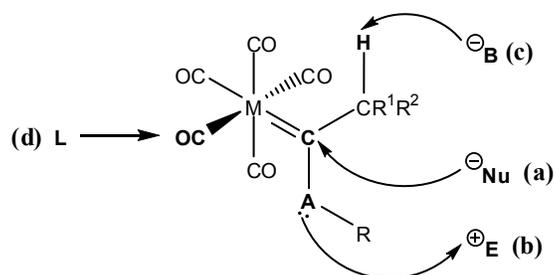
Esquema 5. Síntesis de complejos carbénicos de Fischer

En la actualidad, normalmente se emplean como agentes alquilantes sales de trimetil o trietiloxonio⁹ ya que reditúan mejores rendimientos. Así mismo, en lugar de emplear compuestos organolitiados se pueden utilizar otro tipo de nucleófilos.¹³

3.1.6 Reactividad de los complejos carbénicos de Fischer

La reactividad de estos complejos ha sido investigada ampliamente, dentro de su campo de estudio puede ser dividida en dos ramas:

- La primera consiste en reacciones en las que interviene directamente el enlace metal-carbono carbénico, las cuales se caracterizan por la formación de enlaces carbono-carbono, generando a una nueva funcionalidad orgánica, donde se obtienen productos con una alta regio, estéreo y enantioselectividad.¹⁴
- La segunda implica las reacciones en las que no interviene la función metal-carbono carbénico, los ejemplos típicos consisten en la reacción de alquilación¹⁵ y la reacción de Diels-Alder.¹⁶



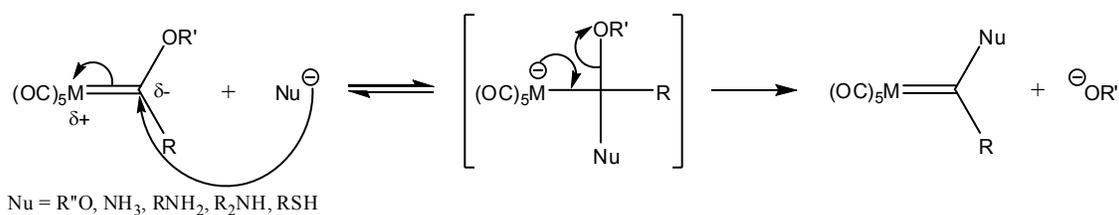
M= Cr, Mo, W; A=O, NH, NR'; R= Alquilo; R¹, R² = Alquilo, Arilo

Figura 9. Reacciones típicas que presentan los complejos carbénicos de Fischer

En la figura 9 se ilustran las cuatro reacciones características de los carbenos de Fischer, **(a)** sustitución nucleofílica sobre el átomo del carbono carbénico, **(b)** adición electrofílica en el heteroátomo, **(c)** sustracción de un hidrógeno α con la formación del anión correspondiente estabilizado por la deslocalización en el fragmento metálico, **(d)** sustitución de un carbonilo metálico por otro ligante.

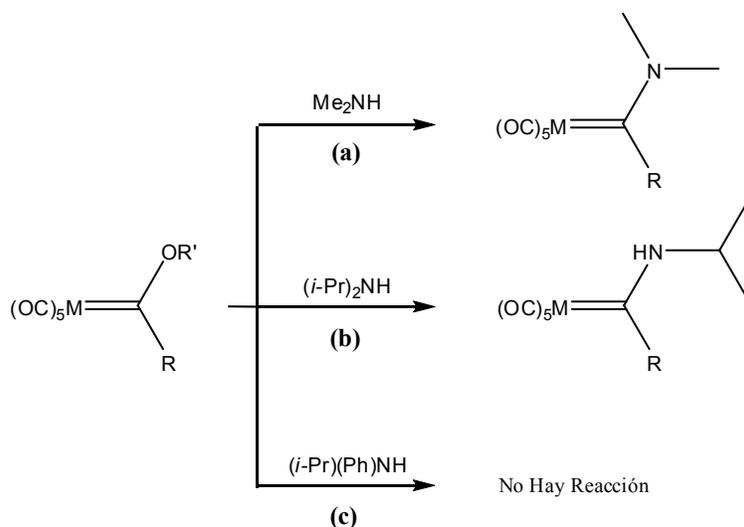
3.1.6.1 Reacción de sustitución nucleofílica

Las reacciones de sustitución nucleofílica son posible en los complejos carbénicos de Fischer debido al carácter electrofílico en el átomo del carbono carbénico (figura 7, estructura **b**), donde el grupo alcoxilo es remplazado por grupos tales como aminas,¹⁷ tioles,¹⁸ alquillitiados¹⁹ y otros alcóxidos²⁰ dando origen a nuevos complejos carbénicos (esquema 6).



Esquema 6. Mecanismo de reacción en la sustitución nucleofílica en complejos carbénicos de Fischer

En el caso de las aminas secundarias el factor estérico repercute en la formación del aminocarbeno, cuando procede el intercambio del heteroátomo el producto principal puede ser diferente al aminocarbeno esperado debido a la pérdida de un sustituyente alquilo y en la mayor parte de las aminas secundarias impedidas, el intercambio del heteroátomo no se efectúa (esquema 7).

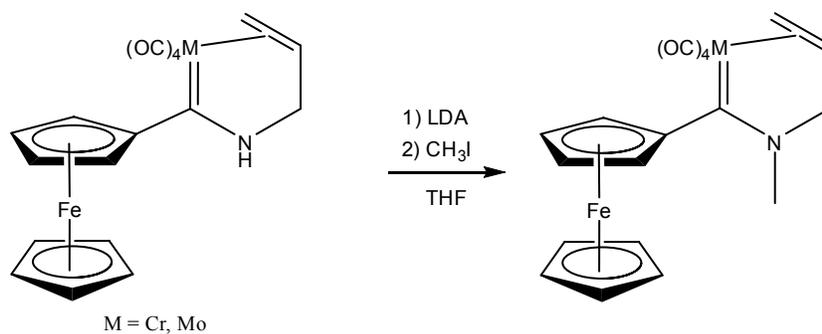


Esquema 7. Formación de aminocarbenos secundarios. (a) El producto principal es el aminocarbeneo esperado, (b) el intercambio del heteroátomo genera un producto diferente al esperado, (c) la reacción de formación del aminocarbeneo no procede

3.1.6.2 Reacción de adición electrofílica

En este tipo de reacción interviene directamente el heteroátomo debido a su carácter nucleofílico, en la mayor parte de las reacciones el ataque nucleofílico tiene que ser impulsado por la desprotonación del heteroátomo en aminocarbenos primarios o secundarios.

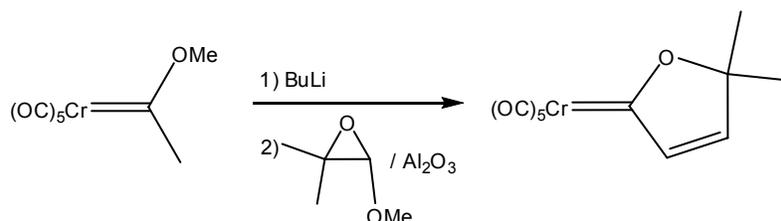
Recientemente nuestro grupo de investigación evaluó la reactividad de los aminocarbenos hacia la alquilación empleando como agente alquilante yoduro de metilo y diisopropilamido de litio (LDA) como base (esquema 8).^{21, 22}



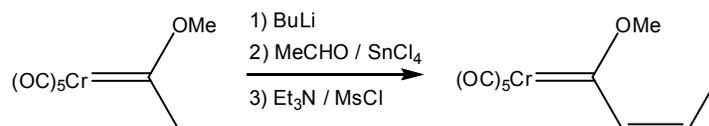
Esquema 8. Metilación del heteroátomo en un aminocarbeneo

3.1.6.3 Reacción de condensación

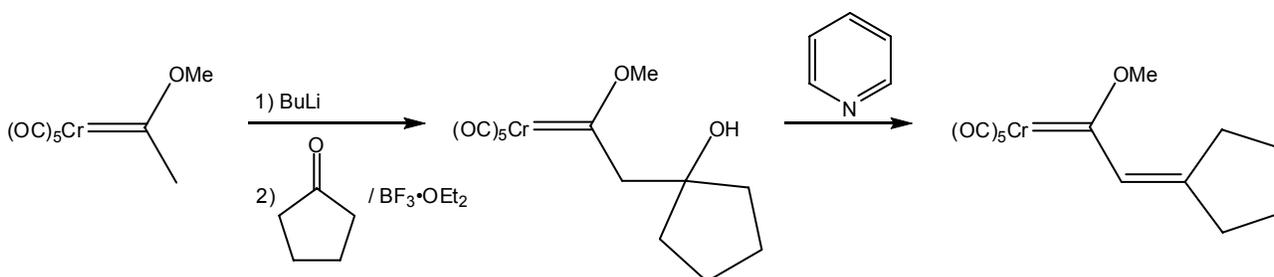
Una fuente importante de compuestos químicos con propiedades interesante son los complejos carbénicos de Fischer con hidrógenos α , ya que al ser tratados con bases adecuadas generan carbaniones estabilizados que al reaccionar con electrófilos como epóxidos (esquema 9),²⁰ aldehídos (esquema 10),^{23, 24, 25, 26} cetonas (esquema 11),²⁴ cetonas α, β -insaturadas (esquema 12),²⁷ disulfuro de carbono²⁸ o diselenuro de carbono (esquema 13)¹² dan origen a compuestos polifuncionalizados que por otros métodos sintéticos son difíciles obtener.



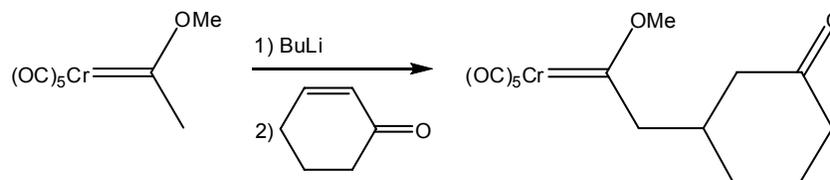
Esquema 9. Reacción entre un α -anión de un complejo carbénico de Fischer y un epóxido



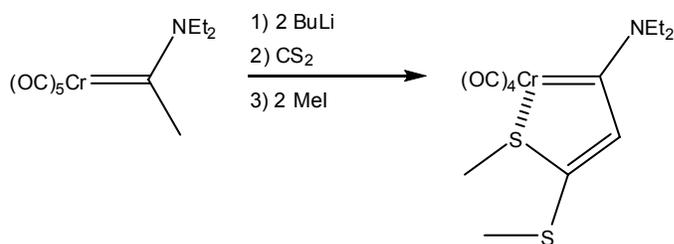
Esquema 10. Reacción entre un α -anión de un complejo carbénico de Fischer y un aldehído



Esquema 11. Reacción entre un α -anión de un complejo carbénico de Fischer y una cetona



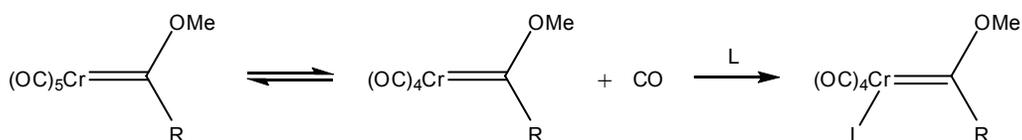
Esquema 12. Reacción entre un α -anión de un complejo carbénico de Fischer y una cetona α, β -insaturada



Esquema 13. Reacción entre un α -anión de un complejo carbénico de Fischer y disulfuro de carbono con posterior alquilación

3.1.6.4 Intercambio de ligantes

Los complejos carbénicos de Fischer del grupo VI son coordinativamente saturados, el metal presenta un estado de oxidación de 0 (d^6), pudiendo sufrir un intercambio de ligante (pérdida de CO) por un proceso disociativo (esquema 14). Los modos de activación de intercambio de ligante son térmico, fotoquímico o químico.²⁹



Esquema 14. Intercambio de ligante por activación térmica o fotoquímica

Un factor que se debe considerar en el intercambio de ligantes es que en los aminocarbenos existe una mayor donación del par libre de electrones del heteroátomo hacia el átomo del carbono carbénico, propiciando que la fuerza de enlace entre los carbonilos metálicos y el centro metálico aumente y por tanto se dificulta la sustitución de los mismos.³⁰

3.2 Cetenas

Las cetenas son compuestos orgánicos en las que un átomo de carbono presenta dos dobles enlaces, uno con un átomo de oxígeno y el otro con un átomo de carbono (figura 10). La primera cetena sintetizada fue reportada por Staudinger en 1905;³¹ la cetena más simple es la etenona ($R^1=R^2=H$).

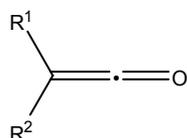
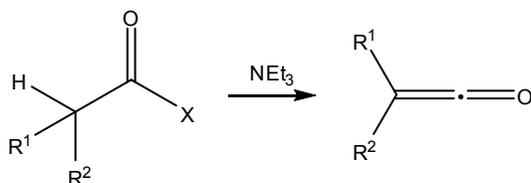


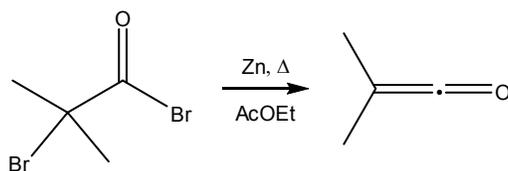
Figura 10. Estructura general de las cetenas

3.2.1 Síntesis de cetenas

Las cetenas pueden ser sintetizadas a través de halogenuros de acilo que presentan al menos un hidrógeno α , en presencia de una base adecuada como la trietilamina (esquema 15). Una variación a este método fue realizada por Smith y Norton, en donde el hidrógeno α es cambiado por un halogenuro, esta reacción procede en presencia de zinc y calor (esquema 16).

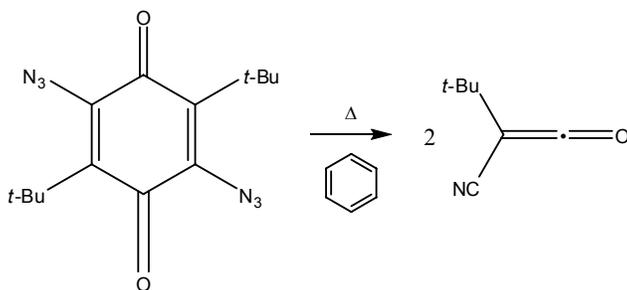


Esquema 15. Reacción de deshidrohalogenación



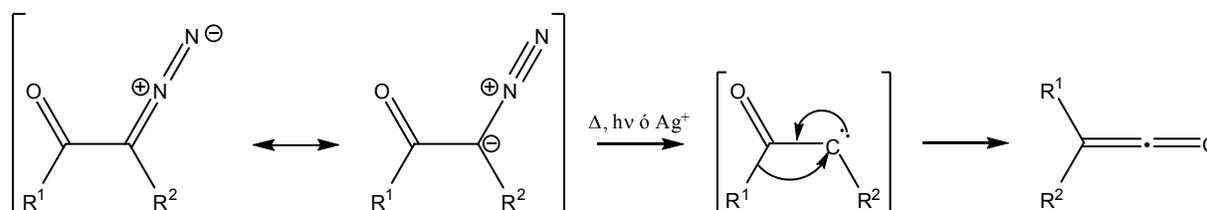
Esquema 16. Reacción tipo deshidrohalogenación propuesta por Smith y Norton

Existen otros métodos sintéticos muy interesantes como el propuesto por Weyler *et al.*³² en la que participa una 2,5-diazidobenzoquinona a reflujo en benceno que da lugar a dos cianocetenas (esquema 17), al intentar obtener esta cetena por el método clásico (deshidrohalogenación) no es posible detectarla, en lugar de ello se forma un 1,3-dicianoaleno, por lo que la ruta alterna presentada es muy importante para generar este tipo de cetenas.



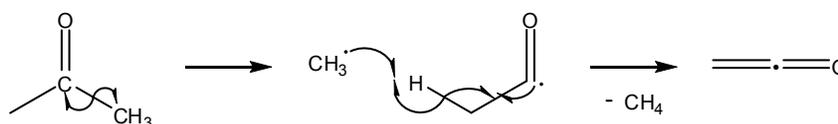
Esquema 17. Ruta alterna de formación de cianocetena

Uno de los principales métodos para la síntesis de cetenas es el rearrreglo de Wolff,³³ en el que participa una α -diazocetona, esta reacción puede ser catalizada por medio de luz,³⁴ calor³⁵ o el ión plata (I).³⁶ En este tipo de reacciones es liberado nitrógeno molecular lo que conlleva a la formación de un carbeno y finalmente la molécula sufre un rearrreglo para dar origen a una cetena (esquema 18).



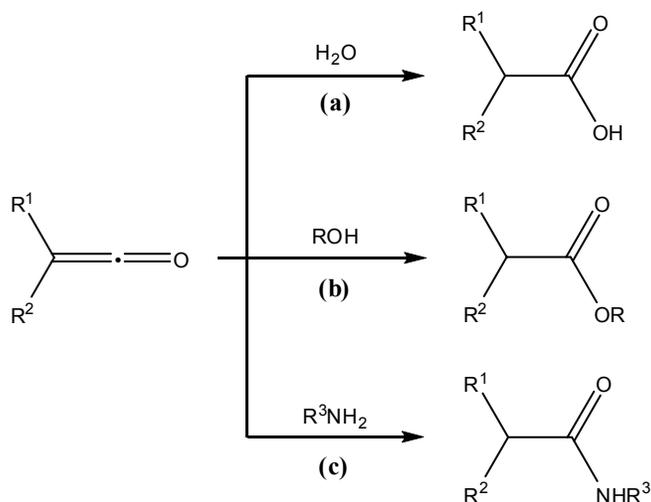
Esquema 18. Formación de cetenas a través del rearrreglo de Wolff

Otro método importante en la formación de cetenas es el descrito por Schmidlin en 1910;³⁷ a diferencia de los otros métodos mencionados, esta reacción se efectúa a través de la ruptura homolítica del enlace carbono-carbono que genera los radicales metilo y acetilo, el radical metilo reacciona con la cetona de partida formando metano y el radical correspondiente. Éste radical sufre una ruptura homolítica lo que da origen a un radical metilo y a la cetena correspondiente (esquema 19).



Esquema 19. Síntesis de Schmidlin

Las cetenas son importantes precursores para la formación de ácidos carboxílicos (esquema 20, **(a)**), esteres (esquema 20, **(b)**) y amidas (esquema 20, **(c)**), por lo que son una alternativa ampliamente recomendada.^{37, 38}



Esquema 20. Las cetenas como precursores de derivados carbonílicos

3.2.2 Acetales de cetena

Los acetales de cetena son compuestos orgánicos que presentan un doble enlace en el cual uno de los átomos de carbono está unido a dos heteroátomos (figura 11), el doble enlace es altamente polarizable lo que confiere a este tipo de compuestos propiedades nucleofílicas.

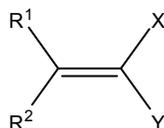


Figura 11. Estructura general de los acetales de cetenas

En los acetales de cetena el heteroátomo comúnmente puede ser nitrógeno, oxígeno, azufre o una combinación de estos (figura 12).

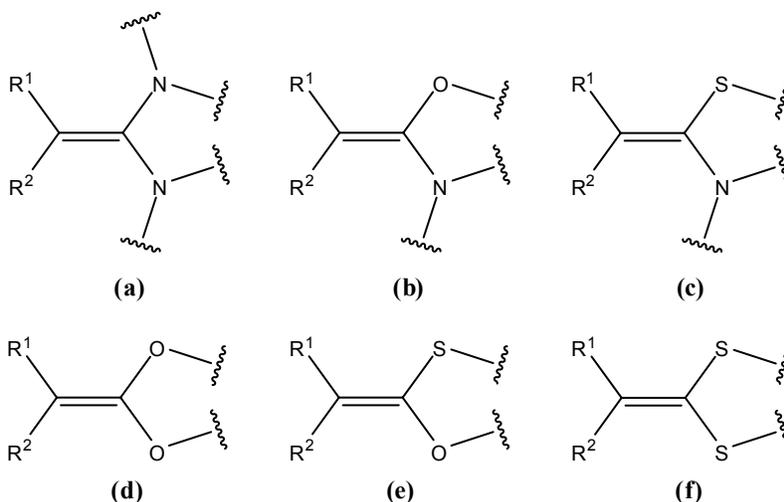
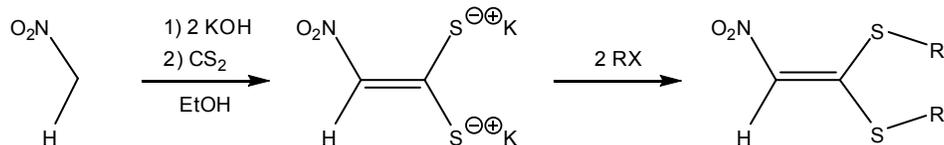


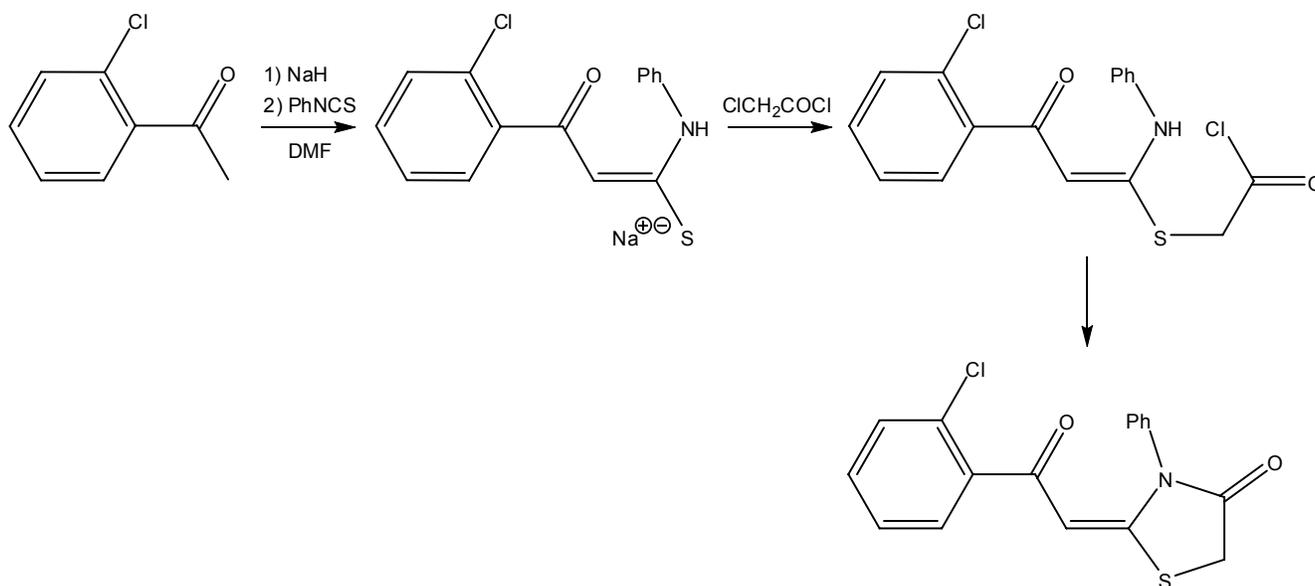
Figura 12. Cetenas acetales posible con la participación de tres heteroátomos

3.2.3 Síntesis de acetales de cetena

En la síntesis de acetales de cetena debe de intervenir un carbono con hidrógenos ácidos, una base adecuada y un compuesto que presente un átomo de carbono unido a los heteroátomos deseados. Por lo general el átomo de carbono es muy electrofílico lo que facilita la formación de este tipo de compuestos, cabe mencionar que la síntesis se realiza en una sola etapa. Los compuestos con heteroátomos que más se usan en la preparación de acetales de cetena son el disulfuro de carbono (esquema 21)³⁹ y un isotiocianato (esquema 22).⁴⁰

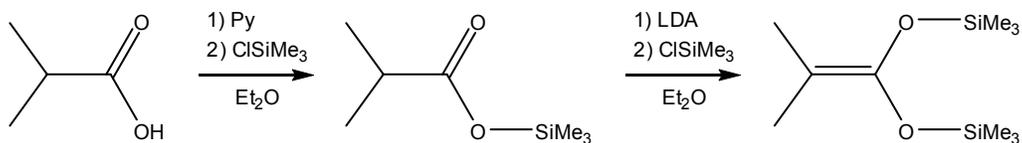


Esquema 21. Formación de una cetena *S,S*-acetal

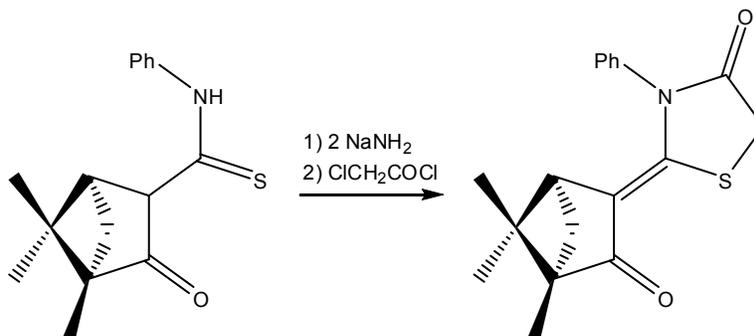


Esquema 22. Formación de una cetena *N,S*-acetal

Un precursor directo de una cetena acetal son aquellos compuestos que presentan un átomo de carbono unido a dos heteroátomos; además, uno de los heteroátomos debe tener una doble ligadura con el átomo de carbono y presentar al menos un hidrógeno α , un ejemplo de estas condiciones son los compuestos como los ácidos carboxílicos (esquema 23)⁴¹ y las tioamidas (esquema 24).⁴²

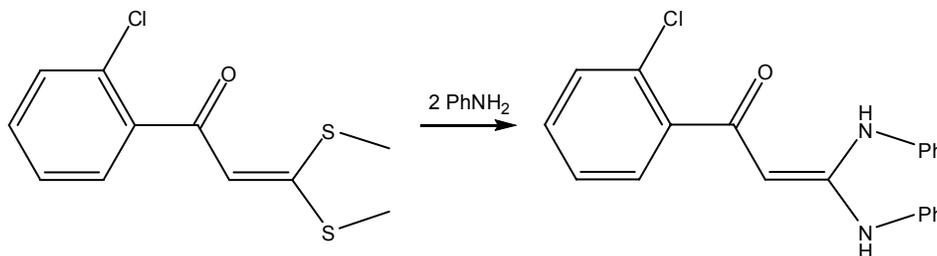


Esquema 23. Formación de una cetena *O,O*-acetal a partir de un ácido carboxílico



Esquema 24. Formación de una cetena *N,S*-acetal a partir de una tioamida

Otra alternativa en la formación de acetales de cetena es a través de una reacción de sustitución nucleofílica de una cetena del tipo *X,S*-acetal ($X = N, O$ o S) en la que puede participar una amina, un alcohol o un tiol (esquema 25).³⁷



Esquema 25. Formación de una cetena *N,N*-acetal a partir de una cetena *S,S*-acetal

Metodología Experimental

4.1 Materiales y Métodos

En la síntesis de los compuestos, se emplearon reactivos marca Aldrich Chemical Company. Todas las reacciones se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno, monitoreadas por cromatografía en capa fina (ccf), cuya fase estacionaria está compuesta por cromatofolios de Alumnio Alugram Sil G/UV254 de 0.25 mm y como fase móvil se utilizó un sistema de hexano:acetato de etilo (en la proporción adecuada según la naturaleza del compuesto de interés), revelando a través de luz ultravioleta a una longitud de onda de 254 nm. La purificación de los productos se realizó por medio de cromatografía en columna abierta (cca), la fase estacionaria consistió en gel de sílice (malla 70-230) y la fase móvil diferentes gradientes de hexano:acetato de etilo.

Los espectros de espectrofotometría de infrarrojo (IR) se determinaron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 283 B o 1420 por película o KBr.

Los espectros de masas se obtuvieron en un espectrómetro de masas JEOL JMS SX 102A usando la técnica de bombardeo con átomos rápidos (Fast Atom Bombardement, FAB⁺) y los valores de las señales se expresan en unidades de masa/carga (m/z), seguido de la intensidad relativa con respecto al 100 % del pico base.

Los espectros de resonancia magnética nuclear, RMN de ¹H y RMN de ¹³C, se determinaron en un espectrómetro JEOL ECLIPSE +300 a 300.53 MHz para ¹H y a 75.58 MHz para ¹³C, usando como disolvente CDCl₃. Los desplazamientos químicos, δ , se encuentran en partes por millón (ppm). Las señales obtenidas en los espectros de RMN de ¹H se encuentran indicadas como señal simple (s), señal doble (d), señal triple (t) y señal múltiple (m), referenciadas al tetrametilsilano.

El análisis por Difracción de Rayos X de monocristal, se llevó a cabo en un espectrofotómetro Brüker Smart Apex CCD con detector de área de radiación monocromática de Mo K α (0.71073 Å), mientras que la resolución estructural de los compuestos fue por Métodos Directos⁴³ mediante el programa SHELXL-97,⁴⁴ y refinadas por el método de Mínimos Cuadrados (Full Matrix Least-squares F2). Las distancias interatómicas se expresan en Angstroms (Å) y los ángulos en grados (°), los valores en los paréntesis son las desviaciones estándar de la última cifra significativa.

Los puntos de fusión se midieron en un aparato MEL-TEMP II y no están corregidos.

4.2 Metodología Experimental

4.2.1 Síntesis de etoximetilcarbenos de cromo y tungsteno

Complejo 1a (figura 12). Pentacarbonil-(1-etoxietilideno) de cromo (0). A una disolución de hexacarbonilo de cromo (5 g, 22.722 mmol) bajo atmósfera de nitrógeno en éter dietílico anhidro (80 mL) a temperatura ambiente, se sometió a agitación magnética por 10 minutos, se agregó metillitio en éter dietílico 1.4 M (17.9 mL, 24.994 mmol) lentamente y a velocidad constante, la disolución cambia de incolora a ligeramente amarillo y finalmente a un rojo intenso; se mantuvo la agitación de 15 a 20 minutos, se evaporó el disolvente a presión reducida y se adicionó tetrafluoroborato de trietiloxonio (6.4752 g, 34.0827 mmol) en agua y hielo (20 mL). La solución resultante se sometió a un proceso de partición con hexano (3 · 100 mL), la fase orgánica se lavó con disolución saturada de bicarbonato de sodio (3 · 100 mL) y posteriormente con agua destilada (2 · 50 mL) hasta pH neutro, se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó el disolvente a presión reducida. El producto resultante se purificó mediante un proceso de cromatografía en columna abierta. Se obtuvieron 4.2959 g de un líquido de color ámbar, equivalente al 71.6 % de rendimiento.

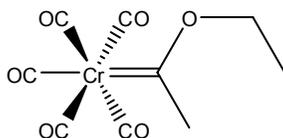


Figura 12. Estructura del pentacarbonil-(1-etoxietilideno) de cromo (0)

Fórmula molecular: $C_9H_8CrO_6$

PM: 264.15

IR (película, cm^{-1}) $v_{m\acute{a}x}$: 2063, 1918 (Cr-CO), 1260 ($C_{carbeno}OEt$)

EM (FAB⁺) m/z (%): 264 [M^+] (28), 236 [M^+-CO] (35), 208 [M^+-2CO] (44), 180 [M^+-3CO] (18), 152 [M^+-4CO] (14), 124 [M^+-5CO] (4)

RMN de 1H (300 MHz, $CDCl_3$, ppm): 4.99 (s, 2H, OCH_2), 2.93 (s, 3H, $C_{carbeno}CH_3$), 1.64 (t, 3H, CH_2CH_3)

RMN de ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$, ppm): 357.5 ($C_{carbeno}$), 223.5 (CO_{axial}), 216.6 ($CO_{ecuatorial}$), 77.5 (OCH_2), 50.1 ($C_{carbeno}CH_3$), 14.9 (CH_2CH_3)

Complejo 1b (figura 13). **Pentacarbonil-(1-etoxietilideno) de tungsteno (0)**. Este compuesto se preparó bajo las mismas condiciones de reacción empleadas en la síntesis del complejo **1a**. Se empleó como materia prima hexacarbonilo de tungsteno (5 g, 14.209 mmol), metilítio en éter dietílico (11.1 mL, 15.540 mmol) y tetrafluoroborato de trietiloxonio (4.0492 g, 21.313 mmol). Se obtuvieron 4.2544 g de un líquido de color naranja-rojizo, equivalente al 75.6 % de rendimiento.

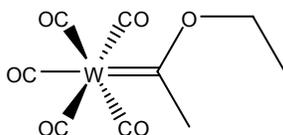


Figura 13. Estructura del pentacarbonil-(1-etoxietilideno) de tungsteno (0)

Fórmula molecular: $C_9H_8WO_6$

PM: 396.00

IR (película, cm^{-1}) $v_{máx}$: 2070, 1911 (W-CO), 1261 ($C_{carbeno}OEt$)

EM (FAB⁺) m/z (%): 396 [M^+] (12), 368 [M^+-CO] (8), 340 [M^+-2CO] (3), 312 [M^+-3CO] (3), 284 [M^+-4CO] (2), 256 [M^+-5CO] (2)

RMN de 1H (300 MHz, $CDCl_3$, ppm) 4.88 (d, 2H, OCH_2), 2.88 (s, 3H, $C_{carbeno}CH_3$), 1.62 (t, 3H, CH_2CH_3)

RMN de ^{13}C (75MHz, $CDCl_3$, ppm): 330.3 ($C_{carbeno}$), 203.6 (CO_{axial}), 197.4 ($CO_{ecuatorial}$), 80.7 (OCH_2), 52.4 ($C_{carbeno}CH_3$), 14.8 (CH_2CH_3)

4.2.2 Síntesis de pirrolidinmetilcarbenos de cromo y tungsteno

Complejo 2a (figura 14). **Pentacarbonil-(1-(pirrolidin-1-il)-etilideno) de cromo (0)**. A una disolución de **1a** (4 g, 15.143 mmol) en éter dietílico anhidro (50 mL) bajo atmósfera de nitrógeno en agitación magnética a temperatura, se adicionó pirrolidina (1.52 mL, 18.209 mmol), la disolución cambia instantáneamente de un color amarillo intenso a amarillo pálido, se agitó por 5 minutos, posteriormente se evaporó el disolvente a presión reducida. El producto resultante se purificó mediante un proceso de cromatografía en columna abierta. Se obtuvieron 3.9885 g de un sólido cristalino de color amarillo proporcional a un rendimiento del 91.1 %.

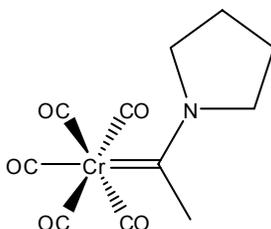


Figura 14. Estructura del pentacarbonil-(1-(pirrolidin-1-il)-etilideno) de cromo (0)

Fórmula molecular: $C_{11}H_{11}CrNO_5$

PM: 289.21

Punto de fusión: 69-71 °C

Color: Amarillo claro

IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{m\acute{a}x}$: 2054, 1890 (Cr-CO), 1505 ($C_{carbeno}N$)

EM (FAB⁺) m/z (%): 289 [M^+] (68), 261 [M^+-CO] (97), 233 [M^+-2CO] (67), 205 [M^+-3CO] (34), 177 [M^+-4CO] (37), 149 [M^+-5CO] (49), 98 [$M^+-^{52}Cr(CO)_5+1$] (100)

RMN de 1H (300 MHz, $CDCl_3$, ppm) 4.17 (t, 2H, NCH_2), 3.60 (t, 2H, NCH_2), 2.67 (s, 3H, CH_3), 2.12 (m, 4H, $CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$)

RMN de ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$, ppm): 268.4 ($C_{carbeno}$), 223.5 (CO_{axial}), 218.3 ($CO_{ecuatorial}$), 60.6 (NCH_2), 52.7 (NCH_2), 40.9 (CH_3), 25.6 ($CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$), 25.2 ($CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$)

Complejo 2b (figura 15). **Pentacarbonil-(1-(pirrolidin-1-il)-etilideno) de tungsteno (0)**. Este compuesto se preparó bajo las mismas condiciones de reacción empleadas en la síntesis del complejo **2a**, como precursor el complejo **1b** (4 g, 10.101 mmol) y pirrolidina (1.0 mL, 11.980 mmol). Se obtuvieron 3.8125 g de un sólido cristalino de color amarillo que corresponde a un rendimiento de 89.6 %.

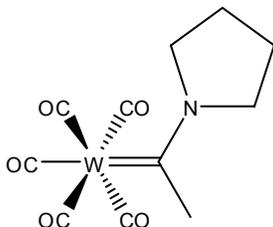


Figura 15. Estructura del pentacarbonil-(1-(pirrolidin-1-il)-etilideno) de tungsteno (0)

Fórmula molecular: $C_{11}H_{11}WNO_5$

PM: 421.05

Punto de fusión: 90-92 °C

Color: Amarillo claro

IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{m\acute{a}x}$: 2062, 1899, 1883 (W-CO), 1508 ($C_{carbeno}N$)

EM (FAB⁺) m/z (%): 421 [M^+] (98), 393 [M^+-CO] (100), 365 [M^+-2CO] (44), 337 [M^+-3CO] (18), 309 [M^+-4CO] (14), 281 [M^+-5CO] (4), 98 [$M^+-^{184}W(CO)_5+1$] (84)

RMN de 1H (300 MHz, $CDCl_3$, ppm) 4.02 (t, 2H, NCH_2), 3.57 (t, 2H, NCH_2), 2.75 (s, 3H, CH_3), 2.14 (m, 4H, $CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$)

RMN de ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$, ppm): 249.0 ($C_{carbeno}$), 203.7 (CO_{axial}), 199.3 ($CO_{ecuatorial}$), 63.2 (NCH_2), 51.4 (NCH_2), 42.5 (CH_3), 25.7 ($CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$), 24.9 ($CH_2-CH_2-CH_2-CH_2$).

4.2.3 Síntesis de cetena *N,S*-acetal etoxicarbeno de tungsteno

Complejo 3a (figura 16). **Pentacarbonil-((*E*)-(1-etoxi-3-(fenilamino)-3-(metiltio)-alilideno)) de tungsteno (0)**. A una disolución del complejo **1b** (0.5 g, 1.263 mmol) en THF anhidro (50 mL) bajo atmósfera de nitrógeno en agitación magnética a - 78 °C se agregó *n*-butillitio 2.5 M (1.0 mL, 2.500 mmol) en hexano, de 15 a 20 minutos después conservando el sistema de enfriamiento se añadió isotiocianato de fenilo (0.15 mL, 1.256 mmol) en THF (10 mL), se dejó subir la temperatura a 0 °C y se añadió iodometano (0.20 mL, 3.213 mmol) en THF (10 mL), después de 18 horas, se evaporó el disolvente a presión reducida. Fue redisolto en una disolución de hexano:acetato de etilo 1:1 (50 mL), se lavó con agua (10 mL) y posteriormente con disolución saturada de cloruro de amonio (2 · 30 mL), se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se sometió a purificación por cromatografía en columna abierta. Se obtuvieron 64.1 mg de un sólido cristalino de color naranja equivalente a un rendimiento del 9.3%.

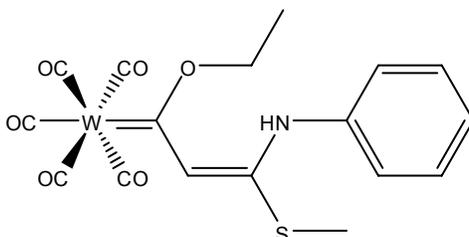


Figura 16. Estructura del pentacarbonil-((*E*)-(1-etoxi-3-(fenilamino)-3-(metiltio)-alilideno)) de tungsteno (0)

Fórmula molecular: C₁₇H₁₅NO₆SW

PM 545.21

Punto de fusión: 128 °C (descomposición)

Color: Amarillo-naranja

IR (película, cm⁻¹) v_{máx}: 2051, 1968, 1915 (W-CO)

EM (FAB⁺) *m/z* (%): 545 [M⁺] (3), 517 [M⁺-CO] (94), 461 [M⁺-3CO] (35), 433 [M⁺-4CO] (15), 405 [M⁺-5CO] (20), 222 [M⁺-¹⁸⁴W(CO)₅+1] (100)

Capítulo IV. Metodología Experimental

RMN de ^1H (300.53 MHz, CDCl_3 , ppm) 10.59 (s, 1H, NH) 7.40 (m, 5H, Ph), 6.46 (s, 1H, $\text{CHC}_{\text{carbeno}}$), 4.70 (m, 2H, OCH_2), 2.47 (s, 3H, SCH_3), 1.55 (t, 3H, CH_2CH_3)

RMN de ^{13}C (75.58 MHz, CDCl_3 , ppm): 264.7 ($\text{C}_{\text{carbeno}}$), 203.5 (CO_{axial}), 199.4 ($\text{CO}_{\text{ecuatorial}}$), 161.2 (SCN), 136.6 (C_{PhN}), 129.6 (PhC_{meta}), 128.2 (PhC_{para}), 125.6 (PhC_{orto}), 116.6 ($\text{CHC}_{\text{carbeno}}$), 67.2 (OCH_2), 30.9 (SCH_3), 15.8 (CH_2CH_3).

4.2.4 Síntesis de cetena *N,S*-acetal pirrolidincarbeno de cromo

Complejo 4a (figura 17). **Pentacarbonil-((*E*)-3-(metiltio)-3-(fenilamino)-1-(pirrolidin-1-il)-alilideno)) de cromo (0)**. A una disolución del complejo **2a** (0.5 g, 1.729 mmol) en THF anhidro (50 mL) bajo atmósfera de nitrógeno y con agitación magnética a - 40 °C, se agregó diisopropilamiduro de litio (LDA) [se obtuvo al adicionar *n*-butillitio 2.5 M (1.5 mL, 3.750 mmol) en hexano a una disolución de diisopropilamina (0.50 mL, 3.568 mmol) en THF anhidro (20 mL) a - 78 °C]; de 15 a 20 minutos después conservando el sistema de enfriamiento, se añadió isotiocianato de fenilo (0.20 mL, 1.675 mmol) en THF (10 mL), se deja subir la temperatura a 0 °C y se añade yodometano (0.25 mL, 4.016 mmol) en THF (10 mL), después de 18 horas, se evaporó el disolvente a presión reducida. Fue redisoluto en una disolución de hexano:acetato de etilo 1:1 (50 mL), se lavó con agua (10 mL) y posteriormente con disolución saturada de cloruro de amonio (2 · 30 mL), se seco sobre sulfato de sodio anhidro y se sometió a purificación en cromatografía en columna abierta. Se obtuvieron 119.8 mg de un sólido cristalino de color naranja oscuro equivalente a un rendimiento del 15.8 %.

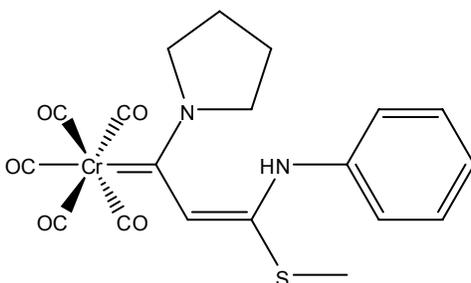


Figura 17. Estructura del pentacarbonil-((*E*)-3-(metiltio)-3-(fenilamino)-1-(pirrolidin-1-il)-alilideno)) de cromo (0)

Fórmula molecular: C₁₉H₁₈CrN₂O₅S

PM 438.42

Punto de fusión: 134 °C (descomposición)

Color: Amarillo-naranja

IR (película, cm⁻¹) $\nu_{\text{máx}}$: 2057, 1911 (Cr-CO)

EM (FAB⁺) *m/z* (%): 438 [M⁺] (3), 410 [M⁺-CO] (14), 382 [M⁺-2CO] (15), 354 [M⁺-3CO] (17), 326 [M⁺-4CO] (100), 298 [M⁺-5CO] (68), 247 [M⁺-⁵²Cr(CO)₅+1] (17).

RMN de ¹H (300.53 MHz, CDCl₃, ppm) 8.98 (s, 1H, NH), 7.30 (m, 5H, Ph), 6.77 (s, 1H, CHC_{carbeno}), 4.34 (s, 2H, CH₂NC_{carbeno}), 3.75 (t, 2H, CH₂NC_{carbeno}), 2.44 (s, 3H, SCH₃), 2.09 (s, 4H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₂)

RMN de ¹³C (75.58 MHz, CDCl₃, ppm): 266.4 (C_{carbeno}), 223.2 (CO_{axial}), 217.67 (CO_{ecuatorial}), 168.4 (SCN), 137.9 (C_{PhN}), 129.2 (PhC_{meta}), 126.9 (PhC_{para}), 124.0 (PhC_{orto}), 119.4 (CHC_{carbeno}), 61.2 (CH₂NC_{carbeno}), 53.5 (CH₂NC_{carbeno}), 29.6 (SCH₃), 25.6 (CH₂-CH₂-CH₂-CH₂), 25.1 (CH₂-CH₂-CH₂-CH₂).

4.2.5 Síntesis de cetena *N,S*-acetal cíclica pirrolidincarbena de cromo

Complejo 5a (figura 18). **Tetracarbonil-((*E*)-2-(3-feniltiazolidin-2-iliden)-1-(pirrolidin-1-il)-etilideno) de cromo (0)**. A una disolución del complejo **2a** (1 g, 3.458 mmol) en THF anhidro (100 mL) bajo atmósfera de nitrógeno en agitación magnética a - 40 °C, se agregó LDA [se obtuvo al adicionar *n*-butillitio 2.5 M (3.2 mL, 8.086 mmol) en hexano a una disolución de diisopropilamina (1.1 mL, 7.581 mmol) en THF anhidro (20 mL) a - 78 °C], de 15 a 20 minutos después conservando el sistema de enfriamiento se añadió isotiocianato de fenilo (0.45 mL, 3.768 mmol) en THF (10 mL), se dejó subir la temperatura a 0 °C y se agregó 1,2-dibromoetano (0.35 mL, 4.062 mmol) en THF (10 mL), después de 18 horas, se evaporó el disolvente a presión reducida. Fue redisoluelto en una disolución de hexano:acetato de etilo 1:1 (50 mL), se lavó con agua (10 mL) y posteriormente con disolución saturada de cloruro de amonio (2 · 30 mL), se seco sobre sulfato de sodio anhidro y se sometió a purificación en cromatografía en columna abierta. Se obtuvieron 184.6 mg de un sólido cristalino de color naranja equivalente a un rendimiento del 11.9 %.

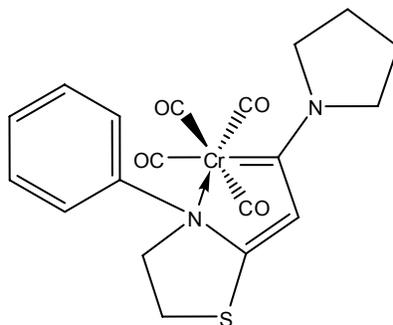


Figura 18. Estructura del tetracarbonil-((*E*)-2-(3-feniltiazolidin-2-iliden)-1-(pirrolidin-1-il)-etilideno) de cromo (0).

Fórmula molecular: C₁₉H₁₈CrN₂O₄S

PM 422.42

Color: Naranja

IR (película, cm⁻¹) $\nu_{\text{máx}}$: 1998, 1873, 1831 (Cr-CO)

EM (FAB⁺) *m/z* (%): 422 [M⁺] (29), 394 [M⁺-CO] (52), 366 [M⁺-2CO] (18), 338 [M⁺-3CO] (100), 310 [M⁺-4CO] (93), 259 [M⁺-⁵²Cr(CO)₄+1] (55)

RMN de ¹H (300.53 MHz, CDCl₃, ppm) 7.41 (m, 5H, Ph), 6.06 (s, 1H, CHC_{carbeno}), 4.32 (s, 2H, CH₂NC_{carbeno}), 4.12 (s, 2H, NCH₂), 3.38 (s, 2H, CH₂NC_{carbeno}), 3.13 (s, 2H, SCH₂), 2.00 (s, 4H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₂)

RMN de ¹³C (75.58 MHz, CDCl₃, ppm): 253.4 (C_{carbeno}), 231.0 (CO_{axial1}), 230.6 (CO_{axial2}), 219.2 (CO_{ecuatorial}), 173.1 (SCN), 141.5 (C_{PhN}), 129.6 (PhC_{meta}), 126.6 (PhC_{para}), 123.4 (PhC_{orto}), 105.5 (CHC_{carbeno}), 59.5 (CH₂NC_{carbeno}), 58.3 (CH₂N), 52.5 (CH₂NC_{carbeno}), 35.5 (CH₂S), 25.8 (CH₂-CH₂-CH₂-CH₂), 25.4 (CH₂-CH₂-CH₂-CH₂)

4.2.6 Síntesis de cetena *N,S*-acetal cíclica pirrolidincarbena de tungsteno

Complejo 5b (figura 19). **Tetracarbonil-((*E*)-2-(3-feniltiazolidin-2-iliden)-1-(pirrolidin-1-il)-etilideno) de tungsteno (0)**. Este compuesto se preparó bajo las mismas condiciones de reacción empleadas en la síntesis del complejo **5a**, como precursor el complejo **2b** (1 g, 2.375 mmol), LDA [*n*-butillitio 2.5 M (2.2 mL, 5.474 mmol) en hexano y diisopropilamina (0.75 mL, 5.351 mmol) en THF], isotiocianato de fenilo (0.30 mL, 2.512 mmol) y 1,2-dibromoetano (0.15 mL, 2.409 mmol). Se obtuvieron 209.5 mg de un sólido cristalino de color amarillo-naranja equivalente a un rendimiento del 15.2 %.

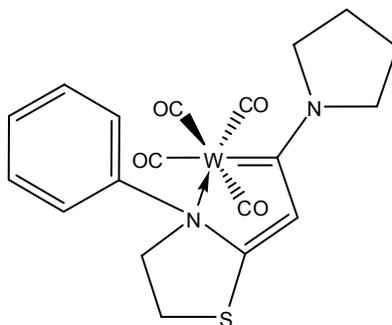


Figura 19. Estructura del tetracarbonil-((*E*)-2-(3-feniltiazolidin-2-iliden)-1-(pirrolidin-1-il)-etilideno) de tungsteno (0)

Fórmula molecular: C₁₉H₁₈N₂O₄SW

PM 554.26

Color: Amarillo-naranja

IR (película, cm⁻¹) $\nu_{\text{máx}}$: 2003, 1918, 1873, 1832 (W-CO)

EM (FAB⁺) *m/z* (%): 554 [M⁺] (18), 526 [M⁺-1CO] (14), 498 [M⁺-2CO] (11), 470 [M⁺-3CO] (16), 442 [M⁺-4CO] (16), 259 [M⁺-¹⁸⁴W(CO)₄+1] (58)

RMN de ¹H (300.53 MHz, CDCl₃, ppm) 7.39 (m, 5H, Ph), 6.25 (s, 1H, CHC_{carbena}), 4.30 (t, 2H, CH₂NC_{carbena}), 4.03 (t, 2H, NCH₂), 3.72 (t, 2H, CH₂NC_{carbena}), 3.35 (t, 2H, SCH₂), 2.02 (m, 4H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₂)

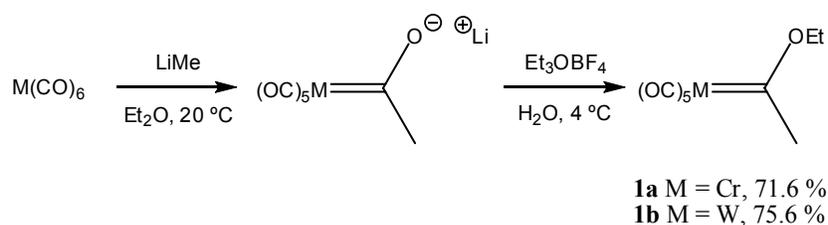
Capítulo IV. Metodología Experimental

RMN de ^{13}C (75.58 MHz, CDCl_3 , ppm): 236.9 ($\text{C}_{\text{carbeno}}$), 213.8 ($\text{CO}_{\text{axial1}}$), 213.0 ($\text{CO}_{\text{axial2}}$), 203.2 ($\text{CO}_{\text{ecuatorial}}$), 172.1 (SCN), 141.4 (C_{PhN}), 129.4 (PhC_{meta}), 127.0 (PhC_{para}), 123.8 (PhC_{orto}), 106.3 ($\text{CHC}_{\text{carbeno}}$), 61.9 ($\text{CCH}_2\text{NC}_{\text{carbeno}}$), 58.3 (CH_2N), 51.4 ($\text{CCH}_2\text{NC}_{\text{carbeno}}$), 37.3 (CH_2S), 25.7 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 25.1 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$)

Resultados y Análisis de Resultados

5.1 Síntesis de etoximetilcarbenos y pirrolidinmetilcarbenos

En la elaboración de este proyecto, se tuvo como primer objetivo la síntesis del pentacarbonil-(1-etoxietilideno) de cromo (0) y el de tungsteno (0) a través de la reacción entre el hexacarbonilo del metal correspondiente y metillitio seguido de una reacción de alquilación con tetrafluoroborato de trietiloxonio (esquema 26). La purificación se efectuó mediante cromatografía en columna abierta cuya fase estacionaria consistió en gel de sílice y la fase móvil hexano.



Esquema 26. Síntesis de etoximetilcarbenos de Fischer

La caracterización de los complejos **1a** y **1b** se realizó por las técnicas espectroscópicas convencionales y está de acuerdo con lo reportado en la literatura.⁴⁵ En la tabla 1 se muestran las principales características espectroscópicas de éstos compuestos.

Compuesto	IR [cm ⁻¹]		EM [m/z]	RMN de ¹ H [ppm]		RMN de ¹³ C [ppm]		
	M-CO	C-OEt	M ⁺	H _{CH3}	C _{carbeno}	CO _{axial}	CO _{ecuatorial}	CH ₃
1a (M=Cr)	2063, 1918	1260	264	2.93	357.5	223.5	216.6	50.1
1b (M=W)	2070, 1911	1261	396	2.88	330.3	203.6	197.4	52.4

Tabla 1. Resumen espectroscópico de los compuestos **1a** y **1b**

La técnica de espectroscopía de infrarrojo es una herramienta fundamental en la identificación de los carbonilos metálicos, puesto que la vibración típica se presenta en un intervalo de 2100 a 1800 cm⁻¹. Así, el complejo **1a** presenta dos bandas de absorción en 2063 y 1918 cm⁻¹ que corresponden a la vibración de los carbonilos metálicos y en 1260 cm⁻¹ la vibración del enlace C–O.

El complejo **1a** en la espectrometría de masas presentó un ión molecular de 264 m/z proporcional al peso molecular del complejo y picos en 236, 208, 180, 152 y 124 m/z que se deben a la pérdida sucesiva de los grupos carbonilo.

En la RMN de ^1H del complejo **1a**, en 4.99 ppm presenta una señal simple que se debe a dos hidrógenos metilénicos del grupo etoxilo, una señal simple en 2.93 ppm que pertenece a los tres hidrógenos del grupo metilo unido al átomo del carbono carbénico y una señal triple en 1.64 ppm de los tres hidrógenos del metilo que forma parte del grupo etoxilo.

Para el caso de la RMN de ^{13}C del complejo **1a**, hacia campo bajo se ubica una señal muy desprotegida de 357.5 ppm que refleja contundentemente la presencia del átomo del carbono carbénico, en 223.5 y 216.6 ppm las señales que se deben a la presencia de los carbonilos metálicos en posición axial y ecuatorial respectivamente, estas tres últimas señales son concluyentes para la identificación con esta técnica de los complejos carbénicos de Fischer. En campo alto, la señal de 77.5 y 14.9 ppm pertenecen al metileno y metilo del grupo etoxilo respectivamente, la señal del carbono del metilo unido al átomo del carbono carbénico se presenta en 50.1 ppm.

El complejo **1b** presenta señales similares en las técnicas espectroscópicas (IR, RMN de ^1H y RMN de ^{13}C) que las obtenidas para el complejo **1a**. La espectrometría de masas del complejo **1b** presenta un ión molecular de 396 m/z , el cual coincide con el valor del peso molecular y un patrón de fragmentación característico que consiste en la pérdida sucesiva del grupo carbonilo cuyos picos corresponden a 368, 340, 312, 284 y 256 m/z .

Los complejos **1a** y **1b** se utilizaron como precursores para la obtención de los pirrolidinmetilcarbenos correspondientes (**2a** y **2b**) por medio de una reacción de sustitución nucleofílica en la cual el átomo del carbono carbénico sufre el desplazamiento del grupo etoxilo por la pirrolidina (esquema 27). Se cotejaron los datos espectroscópicos con los disponibles en la literatura los cuales concuerdan con los obtenidos en los complejos **2a**⁴⁶ y **2b**.²⁷

carbénico, mientras que en el complejo **1a** el valor es 357.5 ppm, el cambio en el valor de esta señal se debe a la donación electrónica del heteroátomo sobre el átomo del carbono carbénico formando un doble enlace parcial C–N con una deslocalización electrónica hacia el metal. Los desplazamientos para los carbonilos metálicos axial y ecuatoriales son observados en 223.5 y 218.3 ppm respectivamente. Las señales que pertenecían al grupo etoxilo desaparecieron y se pueden ver cuatro nuevas señales pertenecientes dos de ellas a los carbonos en posición alfa al nitrógeno en 60.6 y 52.7 ppm y las dos restantes a la posición beta al mismo en 25.6 y 25.2 ppm.

El compuesto **2b** presenta un ión molecular de 421 m/z , valor que coincide con el peso molecular calculado, además de un patrón de fragmentación similar al del complejo **2a**. Los resultados de las otras técnicas espectroscópicas son muy parecidas a las descritas para **2a**.

La principal razón para la formación de los aminocarbenos se debe a su mayor estabilidad, ya que se disminuye el carácter electrofílico del complejo. En la tabla 3 se puede ver el cambio del desplazamiento químico en RMN de ^{13}C de los pirrolidinmetilcarbenos con respecto a los etoximetilcarbenos, así en los etoximetilcarbenos el átomo del carbono carbénico se desplaza hacia campo bajo mientras que en los pirrolidincarbenos se desplazan a campo alto.

Carbeno	Cromo	Tungsteno
Etoxicarbeno	357.5	330.3
Pirrolidincarbeno	268.4	249.0

Tabla 3. Desplazamientos químicos en RMN de ^{13}C del átomo del carbono carbénico

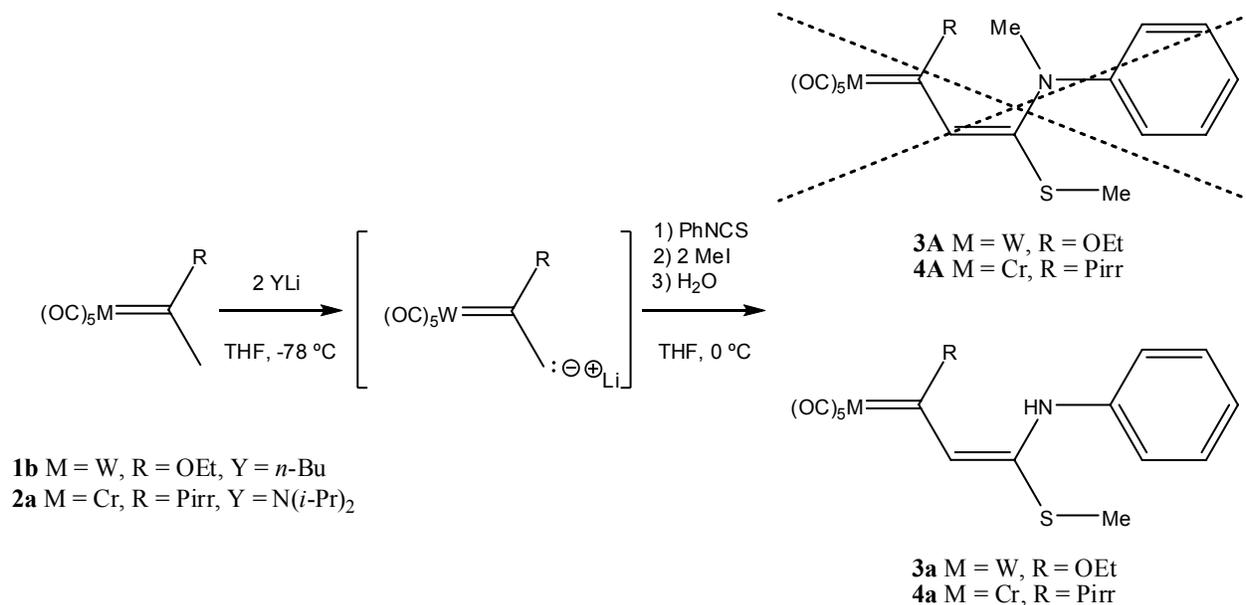
5.2 Síntesis de nuevos complejos carbénicos de cetenas *N,S*-acetales

Se realizó una revisión bibliográfica con el fin de investigar la existencia de los complejos carbénicos de Fischer que contuvieran un fragmento cetena acetal, el resultado evidenció que solo han sido sintetizados hasta el momento derivados del complejo cetena *S,S*-acetal (ver esquema 13)^{12, 28}. Cuando se trata de compuestos orgánicos, la cetena acetal se sintetiza en disolventes polares apróticos como DMSO⁴⁰, DMF³⁹ y THF⁴⁷ (los rendimientos

decrecen bajo ese orden), sin embargo, en el caso de un complejo carbénico de Fischer por su naturaleza se deben descartar las dos primeras opciones, para el caso del DMSO se promueve la oxidación del metal mientras que la DMF se coordina al mismo, lo que genera especies inestables y desnaturaliza al complejo, por lo cual, los ensayos se deben de realizar en disolventes menos polares y que no comprometan la estabilidad del carbeno.

Por tanto, el objetivo principal del trabajo consistió en la síntesis de complejos carbénicos de Fischer que presentaran un fragmento ceteno *N,S*-acetal derivado de la reacción entre α -aniones de carbenos de Fischer e isotiocianato de fenilo y agentes alquilantes.

El primer agente alquilante para realizar la síntesis de los complejos deseados fue yoduro de metilo (esquema 28).

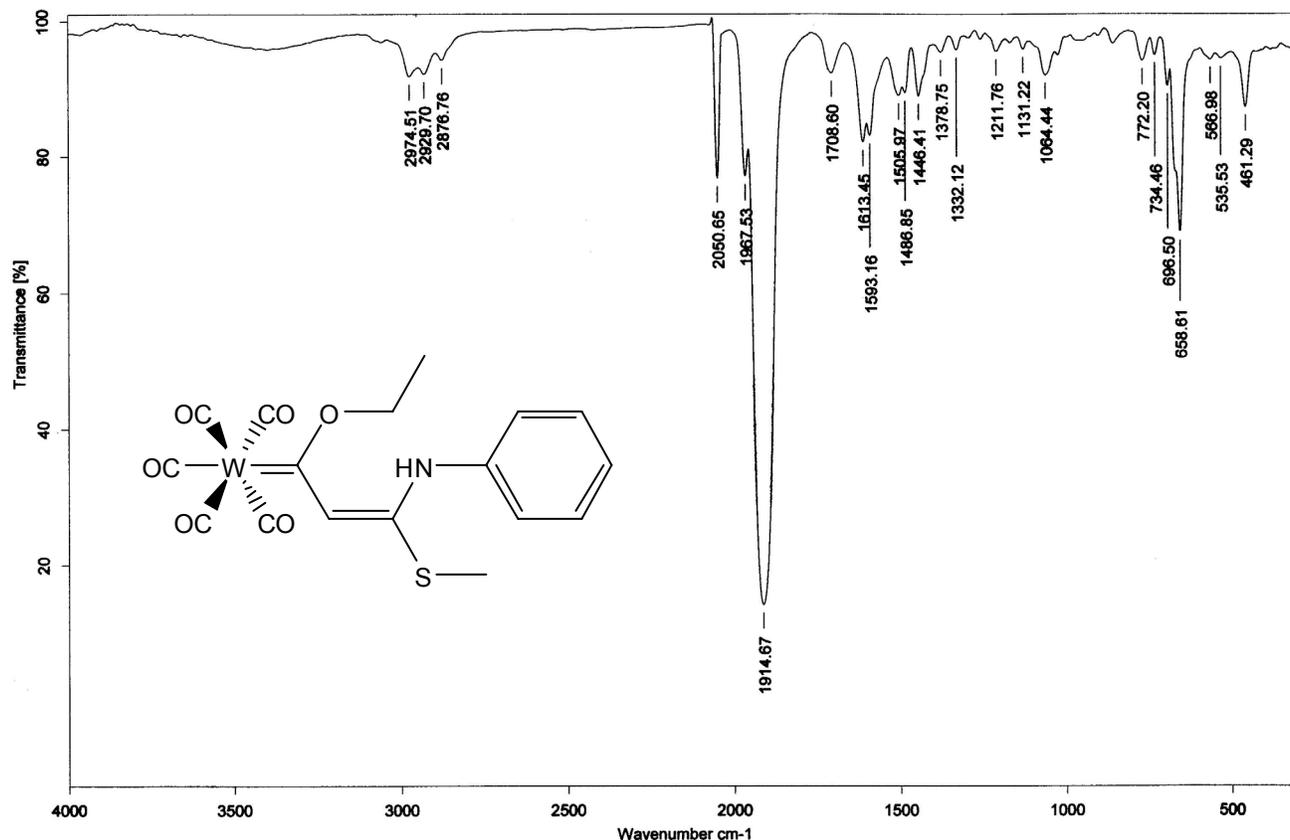


Esquema 28. Síntesis de un complejo carbénico de Fischer que presenta un fragmento ceteno *N,S*-acetal

La reacción se realizó esperando obtener los compuestos **3A** y **4A** de acuerdo al esquema 28 en donde el primer paso de la reacción es la formación del α -anión carbénico seguido de un ataque nucleofílico por este hacia el isotiocianato de fenilo para formar un dianión, que finalmente daría por una reacción de doble alquilación con yoduro de metilo los productos esperados.

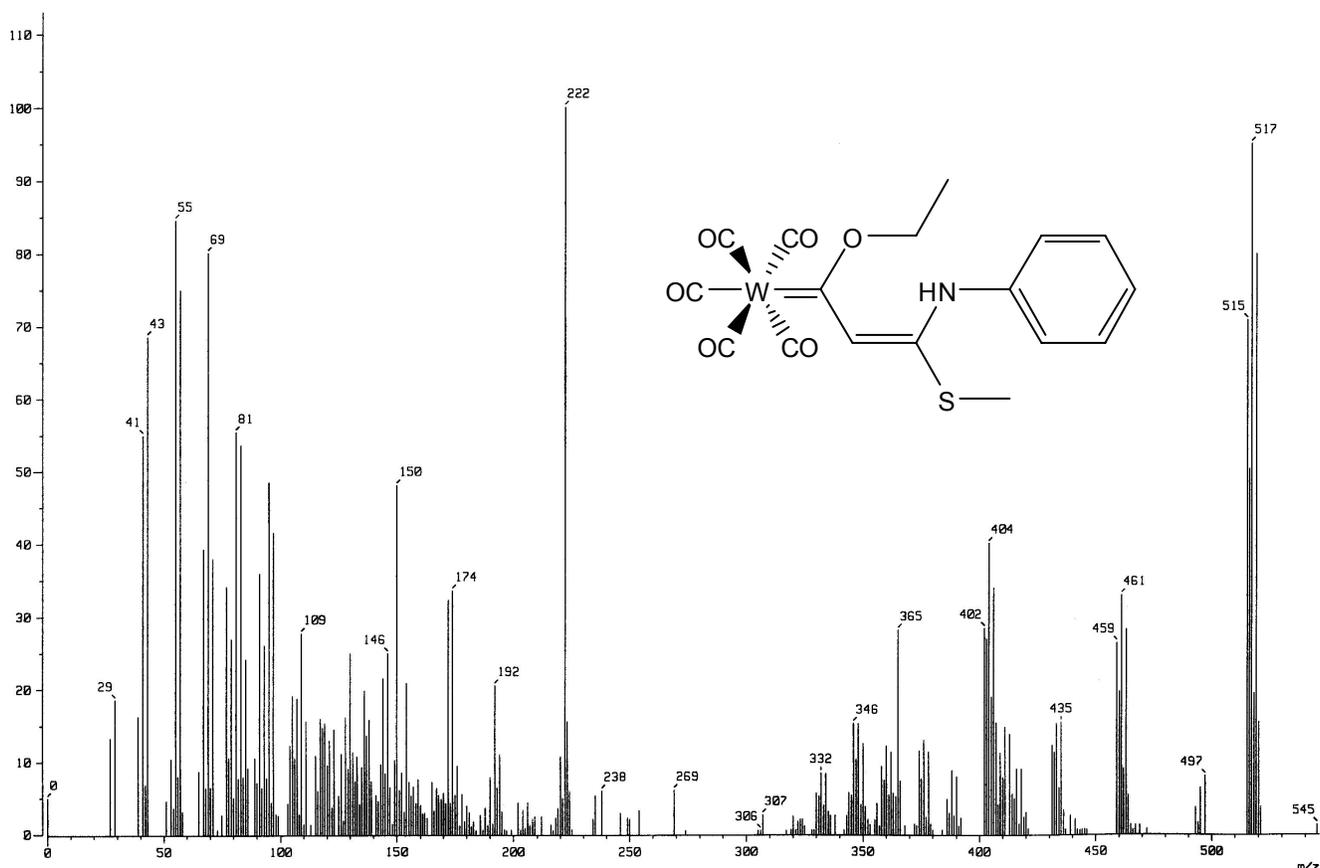
Al caracterizar el producto obtenido con el hexacarbonilo de tungsteno por las técnicas espectroscópicas comunes se concluyó que no se llevó a cabo la doble alquilación, sino una monoalquilación que dio lugar a **3a**.

Así en el espectro de infrarrojo (espectro 1) de **3a** se pueden observar en 2051, 1968, 1915 cm^{-1} la vibración de los carbonilos metálicos.



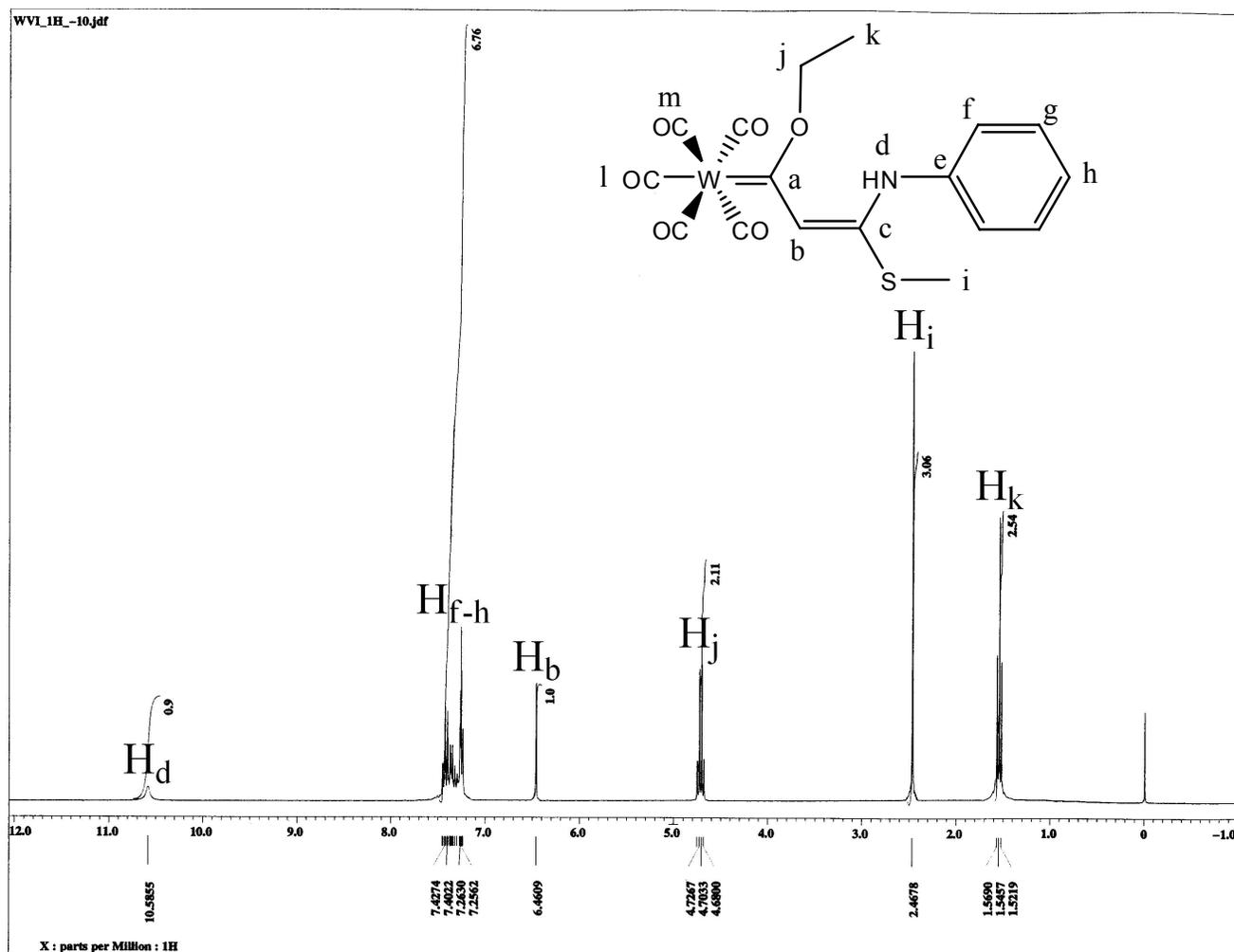
Espectro 1. Espectro de IR (película) de **3a**

En la espectrometría de masas (espectro 2) se identifica al ión molecular en 545 m/z y el patrón de fragmentación de los grupos carbonilo en 517, 461, 433 y 405 m/z . El valor del ión molecular no concuerda con el peso molecular del complejo dimetilado esperado en 559 m/z (*N*-metil, *S*-metil), por el contrario, presenta una disminución de 14 m/z que se puede deber a una monometilación ya sea en el átomo de azufre o en el átomo de nitrógeno.



Espectro 2. Espectro de Masas (FAB⁺) de **3a**

En el espectro de RMN de ^1H (espectro 3) se observa una señal simple a campo bajo en 10.59 ppm la cual integra para un hidrógeno, esta señal puede ser asignada al hidrógeno unido al átomo de nitrógeno (H_d). En 7.43 ppm se observa una señal múltiple que corresponde a los hidrógenos del anillo aromático (H_{f-h}). La señal simple en 6.46 ppm se asigna al hidrógeno vinílico (H_b), además se observa una señal triple en 4.70 ppm que corresponde a los hidrógenos del metileno (H_j) y una señal simple en 2.48 ppm que integra para tres hidrógenos (H_i) propuesta para el *S*-metilo, en 1.55 ppm se aprecia una señal triple que consiste en los tres hidrógenos del metilo (H_k) del grupo etoxilo. Los resultados sugieren que el complejo **3a** se obtuvo por una *S*-metilación.



Espectro 3. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de **3a**

En el espectro de RMN de ^{13}C (espectro 4) aparece a campo bajo una señal en 264.7 ppm que pertenece al átomo del carbono carbénico (C_a), la cual difiere bastante a la correspondiente del complejo **1a** (357.5 ppm), este desfaseamiento se puede atribuir a la deslocalización del par libre de electrones del nitrógeno en el sistema conjugado (figura 20).

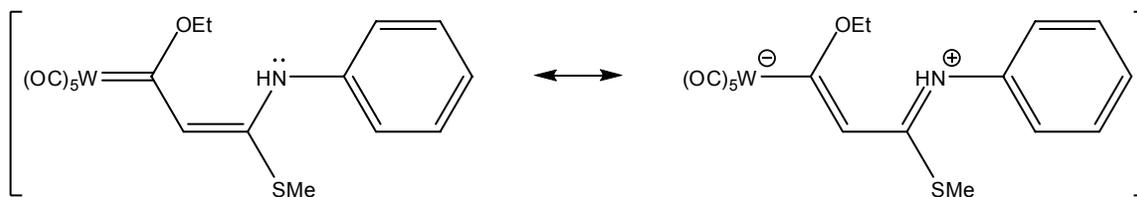
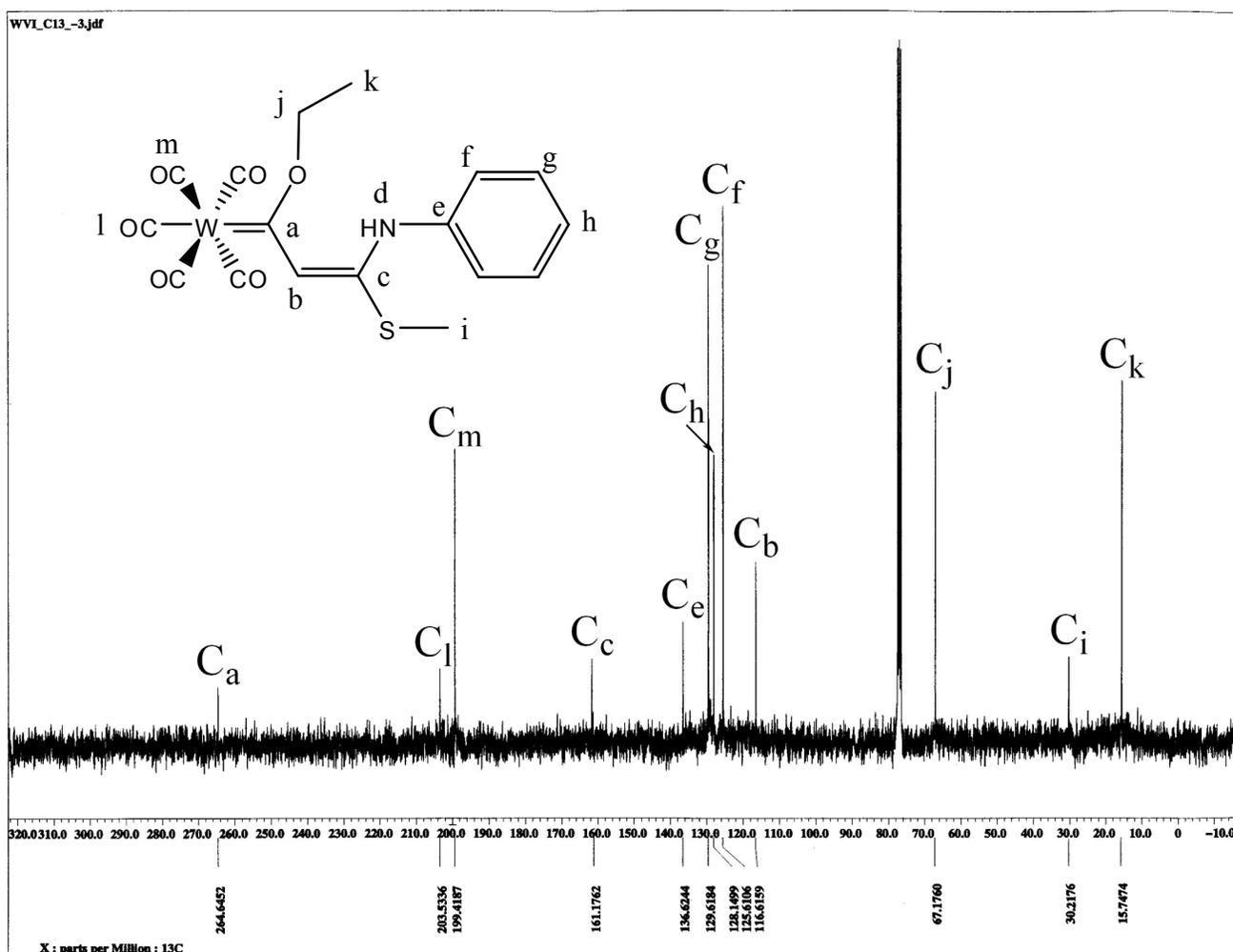


Figura 20. Deslocalización del par libre de electrones del complejo **3a**

Las señales en 203.5 y 199.4 ppm corresponden al carbonilo metálico axial (C_l) y a los ecuatoriales (C_m) respectivamente. La señal de 161.2 ppm se asigna al átomo del carbono ceténico (C_c). En lo que respecta a los carbonos del anillo aromático, la señal en 136.6 ppm pertenece al carbono *ipso* (C_e), en 129.6 ppm el carbono *meta* (C_g), en 128.2 ppm el carbono *para* (C_h) y en 125.6 ppm el carbono *orto* (C_f). El carbono vinílico (C_b) se localiza en 116.6 ppm. En 67.2 y 15.8 ppm corresponden respectivamente a los carbonos del metileno (C_j) y del metilo (C_k) del sustituyente etoxilo. La señal en 30.9 ppm se propone para el carbono del metilo (C_i) unido a azufre.



Espectro 4. Espectro de RMN de ^{13}C ($CDCl_3$) de 3a

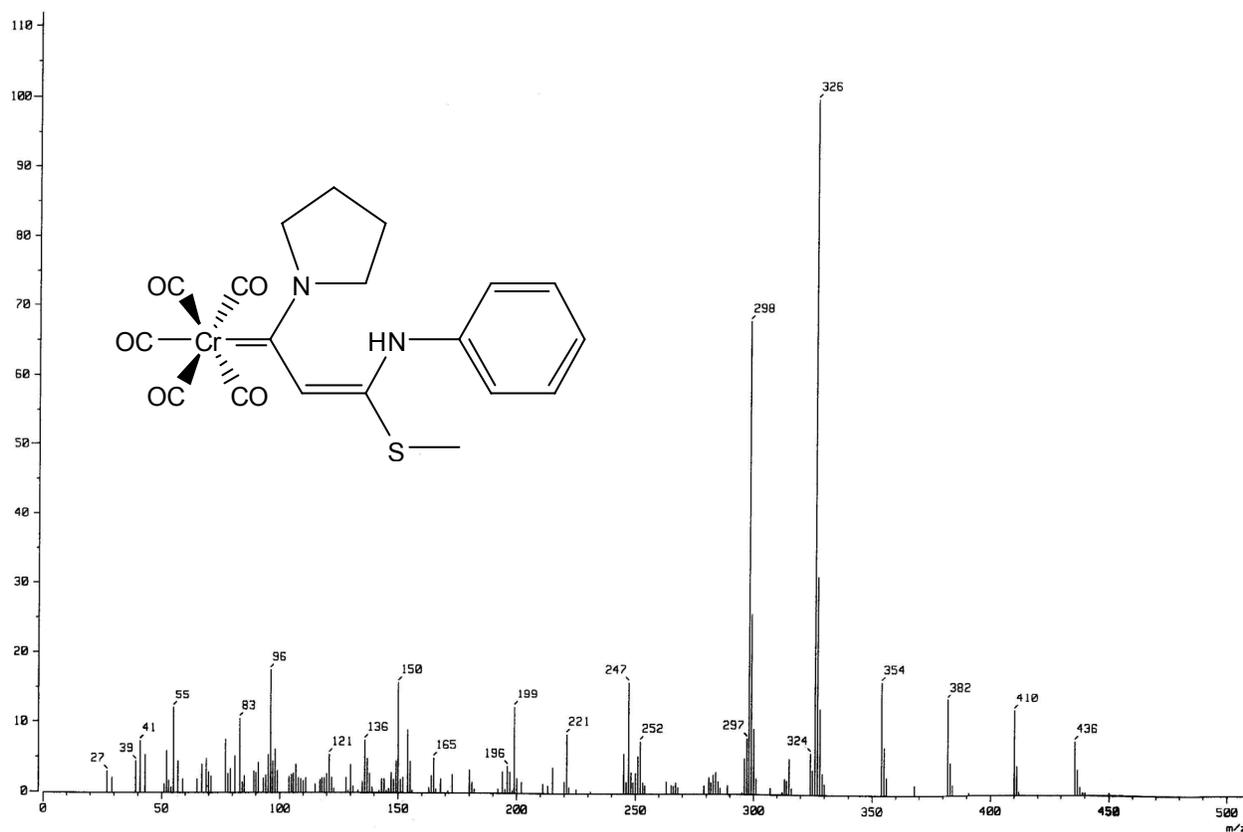
Todos los resultados espectroscópicos muestran que el complejo **3a** presenta una metilación en el átomo de azufre mientras que el átomo de nitrógeno no es alquilado por el yoduro de metilo y en lugar de ello capta un protón del medio cuando se neutraliza el exceso de base.

Para el caso del complejo **4a**, los datos espectroscópicos de IR, RMN de ^1H y RMN de ^{13}C se observan en general señales muy parecidas (con excepción del anillo de la pirrolidina), pero en el caso del IR de **4a** se aprecia en 3291 cm^{-1} la banda de absorción, producto de la vibración del enlace N–H, que para el complejo **3a** no es tan evidente (ver espectro 1). En la tabla 4 se da un resumen de los principales desplazamientos químicos en RMN de ^{13}C

Complejo	C _{carbano}	CO _{axial}	CO _{ecuatorial}	SCN	C _{Ph} N	CH	SCH ₃
3a	264.7	203.5	199.4	161.2	136.6	116.6	30.9
4a	266.4	223.2	217.67	168.4	137.9	119.4	29.6

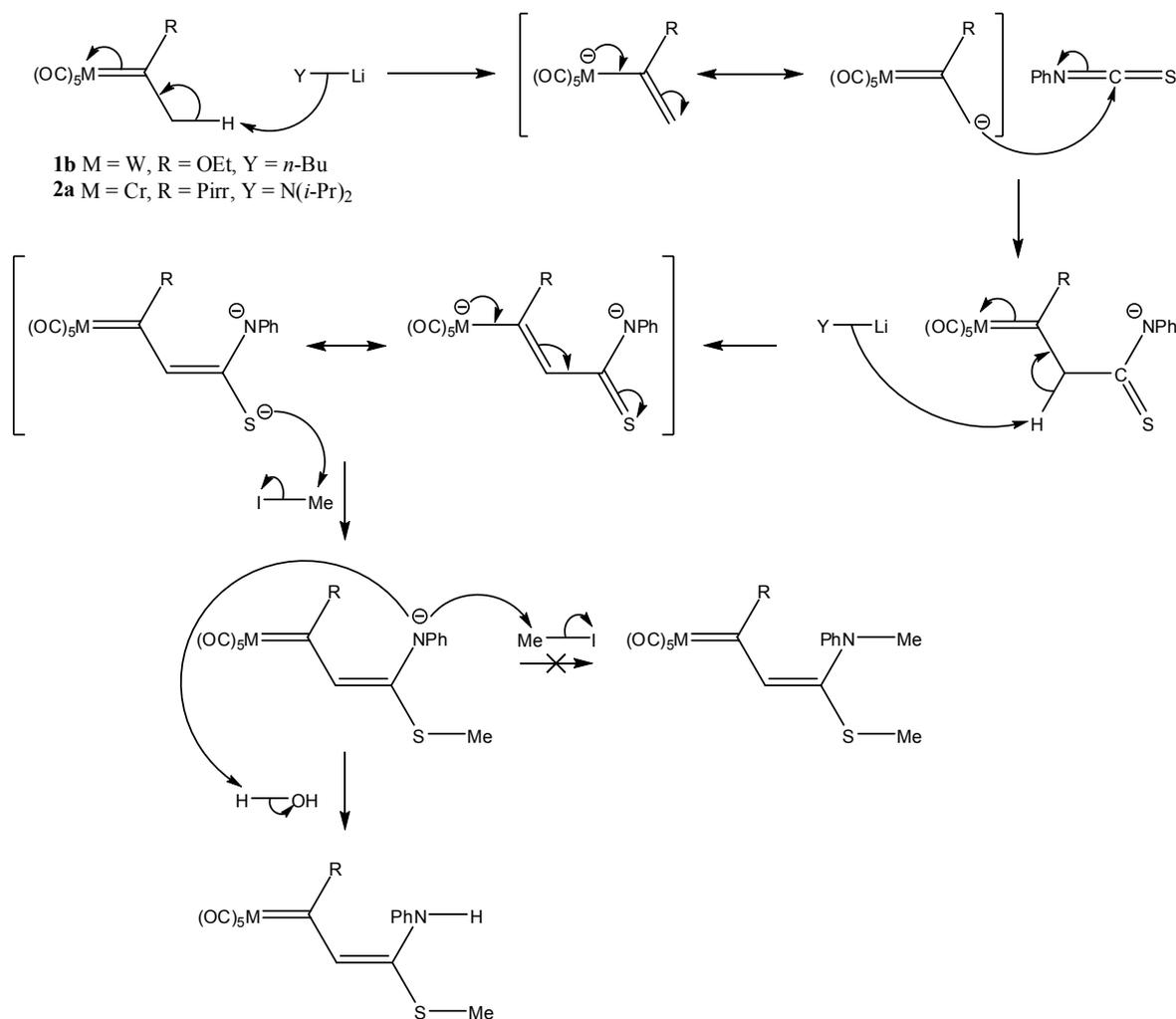
Tabla 4. Comparación de los desplazamientos químicos en RMN de ^{13}C de los complejos **3a** y **4a**. No se observan diferencias significativas en el fragmento orgánico entre los complejos

La espectrometría de masas (espectro 5) del complejo **4a** muestra un pico en 438 m/z que corresponde al ión molecular y cuyo valor coincide con la especie monometilada, presentando el patrón de fragmentación característico para este tipo de complejos con picos en 410 , 382 , 354 , 326 y 298 m/z que corresponden a la pérdida sucesiva de los cinco grupos CO. Sí el complejo se hubiera dimetilado, el valor del ión molecular sería 452 m/z .



Espectro 5. Espectro de Masas (FAB⁺) de **4a**

Con base en los resultados espectroscópicos se propone que los complejos **3a** y **4a** presentan una monometilación en el átomo de azufre y una protonación en el átomo de nitrógeno. Tanto el complejo **1b** como el **2a** poseen la misma reactividad frente al isotiocianato de fenilo que aunado a una alquilación con yoduro de metilo forman complejos ceteno *N,S*-acetal monometilados. El esquema 29 ilustra el posible mecanismo de reacción para la formación de **3a** y **4a**.



Esquema 29. Propuesta mecanística de formación de complejos carbénicos de Fischer con un fragmento ceteno *N,S*-acetal alquilado con yoduro de metilo

Para el complejo **3a** se logró obtener un monocristal apropiado para su estudio por difracción de rayos X, por lo que se corrobora inequívocamente que se obtienen complejos *S*-metilados.

En la figura 21 se muestra la proyección tipo ORTEP de **3a**, en la cual el átomo de tungsteno presenta una geometría octaédrica. La longitud de unión entre el átomo de oxígeno y el átomo del carbono carbénico es 1.366 Å, siendo más corta que la longitud de unión entre el átomo de oxígeno y el átomo de carbono metilénico del grupo etilo (1.439 Å), lo que indica un carácter parcial de doble enlace entre el átomo de oxígeno y el átomo del carbono carbénico. En la tabla 5 se muestran los datos cristalográficos más importantes de **3a** y en la tabla 6 y 7 los ángulos y distancias de enlace respectivamente.

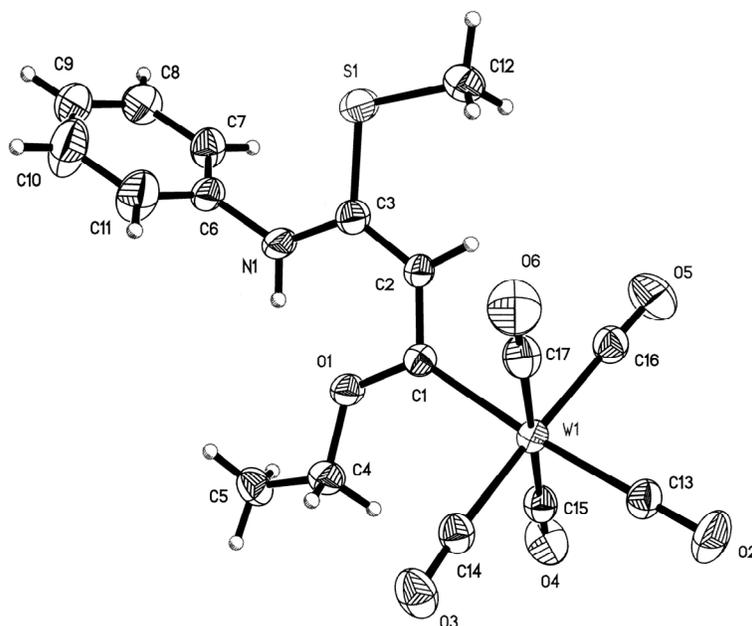


Figura 21. Estructura de rayos-X de 3a

Datos Cristalográficos	3a
Fórmula	$C_{17}H_{15}NO_6SW$
Peso molecular [$g\ mol^{-1}$]	545.21
Tamaño cristal [mm]	$0.280 \cdot 0.226 \cdot 0.100\ mm^3$
Color	Naranja
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
Dimensiones de la celda unitaria	
a [Å]	12.663(1)
b [Å]	6.6504(4)
c [Å]	23.957(1)
α [°]	90
β [°]	103.572 (1)
γ [°]	90
V[Å ³]	1961.2(2)
Z	4
D _{calc} [$mg\ m^{-3}$]	1.847
Reflexiones recogidas	15283
Reflexiones independientes (R_{int})	3436 (0.0421)
Método de corrección absorción	Semi-empírico de equivalente
Máximos y mínimos	0.5654 y 0.2556
Datos / parámetros	3436 / 240
Índice final R [$I > 2\sigma(I)$]	$R1=0.0235$, $wR2= 0.0387$
Índices R (todos los datos)	$R1=0.0319$, $wR2=0.0400$

Tabla 5. Datos cristalográficos de 3a

Enlace	Distancia [Å]	Enlace	Distancia [Å]
W(1)-C(13)	2.001(4)	O(5)-C(16)	1.131(5)
W(1)-C(14)	2.020(5)	O(6)-C(17)	1.132(4)
W(1)-C(15)	2.030(4)	N(1)-C(3)	1.339(5)
W(1)-C(17)	2.043(4)	N(1)-C(6)	1.433(5)
W(1)-C(16)	2.043(5)	C(1)-C(2)	1.401(5)
W(1)-C(1)	2.227(4)	C(2)-C(3)	1.390(5)
S(1)-C(3)	1.751(4)	C(4)-C(5)	1.495(5)
S(1)-C(12)	1.780(4)	C(6)-C(11)	1.363(6)
O(1)-C(1)	1.366(4)	C(6)-C(7)	1.364(6)
O(1)-C(4)	1.439(4)	C(7)-C(8)	1.371(5)
O(2)-C(13)	1.149(4)	C(8)-C(9)	1.342(6)
O(3)-C(14)	1.143(5)	C(9)-C(10)	1.334(7)
O(4)-C(15)	1.140(4)	C(10)-C(11)	1.384(7)

Tabla 6. Distancias de enlace en Å de **3a**

Enlace	Ángulo [°]	Enlace	Ángulo [°]
C(13)-W(1)-C(14)	88.08(16)	O(1)-C(1)-W(1)	128.7(3)
C(13)-W(1)-C(15)	90.03(16)	C(2)-C(1)-W(1)	121.1(3)
C(14)-W(1)-C(15)	91.42(16)	C(3)-C(2)-C(1)	129.2(4)
C(13)-W(1)-C(17)	91.42(16)	N(1)-C(3)-C(2)	123.7(4)
C(14)-W(1)-C(17)	89.38(16)	N(1)-C(3)-S(1)	113.4(3)
C(15)-W(1)-C(17)	178.37(16)	C(2)-C(3)-S(1)	122.8(3)
C(13)-W(1)-C(16)	89.00(17)	O(1)-C(4)-C(5)	108.1(4)
C(14)-W(1)-C(16)	176.96(16)	C(11)-C(6)-C(7)	120.0(4)
C(15)-W(1)-C(16)	89.42(16)	C(11)-C(6)-N(1)	119.1(5)
C(17)-W(1)-C(16)	89.86(17)	C(7)-C(6)-N(1)	120.9(4)
C(13)-W(1)-C(1)	175.26(15)	C(6)-C(7)-C(8)	119.8(4)
C(14)-W(1)-C(1)	94.93(15)	C(9)-C(8)-C(7)	120.1(5)
C(15)-W(1)-C(1)	93.55(14)	C(10)-C(9)-C(8)	120.5(5)
C(17)-W(1)-C(1)	84.96(15)	C(9)-C(10)-C(11)	120.9(6)
C(16)-W(1)-C(1)	87.93(15)	C(6)-C(11)-C(10)	118.6(5)
C(3)-S(1)-C(12)	104.5(2)	O(2)-C(13)-W(1)	179.6(4)
C(1)-O(1)-C(4)	121.9(3)	O(3)-C(14)-W(1)	175.7(4)
C(3)-N(1)-C(6)	126.9(4)	O(4)-C(15)-W(1)	177.5(4)
O(1)-C(1)-C(2)	110.2(3)	O(5)-C(16)-W(1)	179.4(4)
O(6)-C(17)-W(1)	178.5(4)		

Tabla 7. Ángulos de enlace en grados [°] de **3a**

El pionero en el campo de la síntesis de cetenas acetales fue Gompper,⁴⁸ pero con la colaboración de Schaefer (compuesto **(a)**, figura 22)³⁹ además de las aportaciones de Rudolf *et al.* (compuesto **(b)**, figura 22)⁴⁰ se sintetizaron las principales cetenas acetales, asimismo de realizar estudios espectroscópicos de éstos compuestos, sin embargo, estos estudios no son completos y la técnica de síntesis se limita únicamente a compuestos orgánicos.

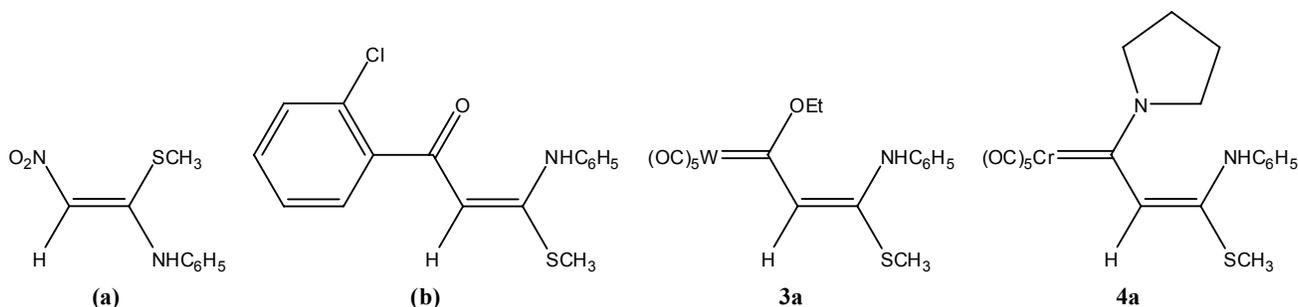


Figura 22. Estructuras de los compuestos que presentan un fragmento cetena *N,S*-acetal monometilado

Por tanto, una contribución en esta área es la síntesis de complejos carbénicos de cetenas *N,S*-acetales presentada en este trabajo. En la tabla 8 se presentan los desplazamientos químicos en RMN de ^1H de dos compuestos típicos con el fragmento cetena *N,S*-acetal *S*-metilado, así como los de los complejos **3a** y **4a**, en los que se observa que los desplazamientos químicos son similares.

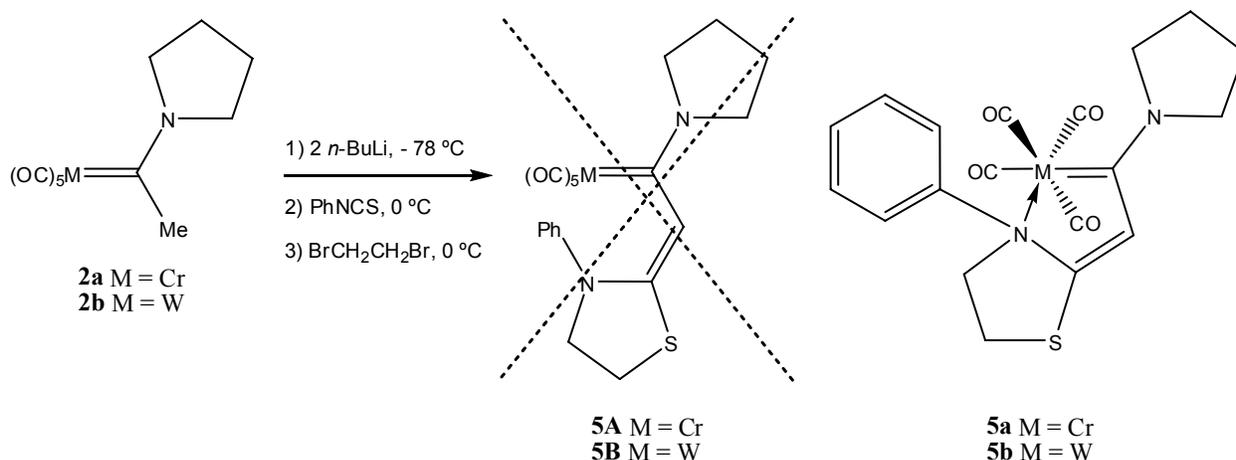
Compuesto	NH	C_6H_5	=CH-	S- CH_3
(a)	11.8	7.38	6.73	2.35
(b)	11.76	7.14-7.54 ⁴⁹	5.52	2.27
3a	10.59	7.40	6.46	2.47
4a	8.98	7.30	6.77	2.44

Tabla 8. Comparación de los desplazamientos químicos de RMN de ^1H

Para poder entender mejor la reactividad de los α -aniones de los complejos carbénicos de Fischer frente al isotiocianato de fenilo más un agente alquilante, utilizamos el 1,2-dibromoetano, ya que al formar los complejos carbénicos 1,3-dianiónicos, este agente alquilante tiene la posibilidad de formar un ciclo de cinco miembros siempre y cuando ambos aniones sustituyan a los bromos de la molécula.

La reacción se realizó como se muestra en el esquema 30, el rendimiento del compuesto aislado fue menor al 5 % (tanto para el complejo **5a** como para el **5b**), por lo que se determinó que la base interviene decisivamente en la formación primero del α -anión y después en la alfa desprotonación del tioamido, pero por la fuerza de la base, la desprotonación no es selectiva lo que puede dar lugar a aniones diferentes a los deseados. Las bases que se evaluaron para sustituir al butillitio ($\text{pK}_{n-\text{Bu}}^{n-\text{HBu}}$ 50) fueron: *tert*-butillitio ($\text{pK}_{\text{Me}_3\text{C}^-}^{\text{Me}_3\text{CH}}$ 53) y metillitio ($\text{pK}_{\text{CH}_3^-}^{\text{CH}_4}$ 48), no

obstante, en el rendimiento no se tuvo un impacto favorable, por tanto se empleó una base de fuerza moderada pero que fuera capaz de sustraer los hidrógenos alfa cuantitativamente, por lo cual la opción óptima consistió en diisopropilamido de litio (LDA, $pK_{i-Pr_2NH}^{i-Pr_2N^-}$ 36)⁵⁰ además de modificar la temperatura de reacción (de -78 °C a -40 °C). Los rendimientos en esta ocasión aumentaron de 2 a 3 veces.

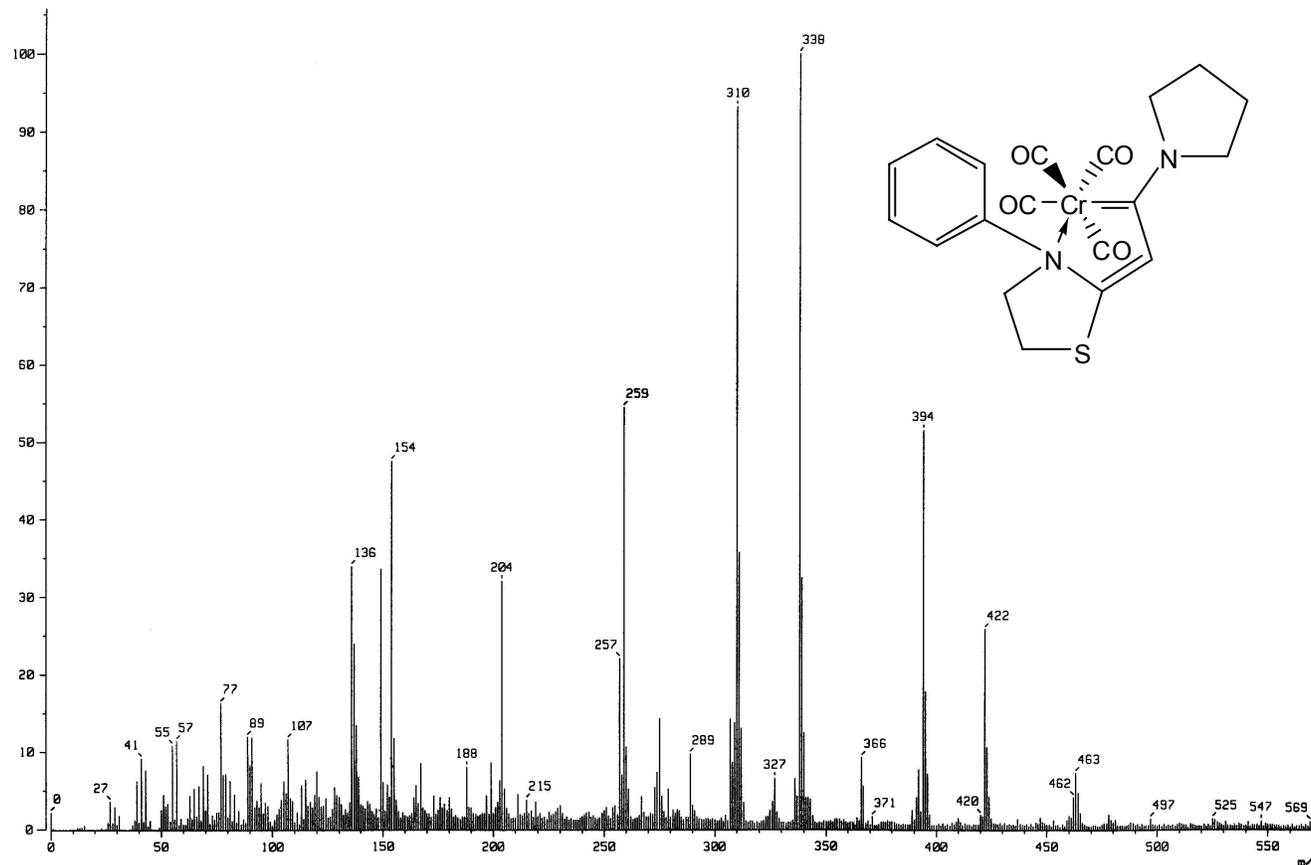


Esquema 30. Reacción general de síntesis de complejos carbénicos de Fischer que presenta un fragmento ceteno *N,S*-acetal cíclico

Con el 1,2-dibromoetano se obtuvieron los productos dialquilados pero sorprendentemente la estructura obtenida corresponde a la de un complejo con un heteroátomo coordinado al metal central.

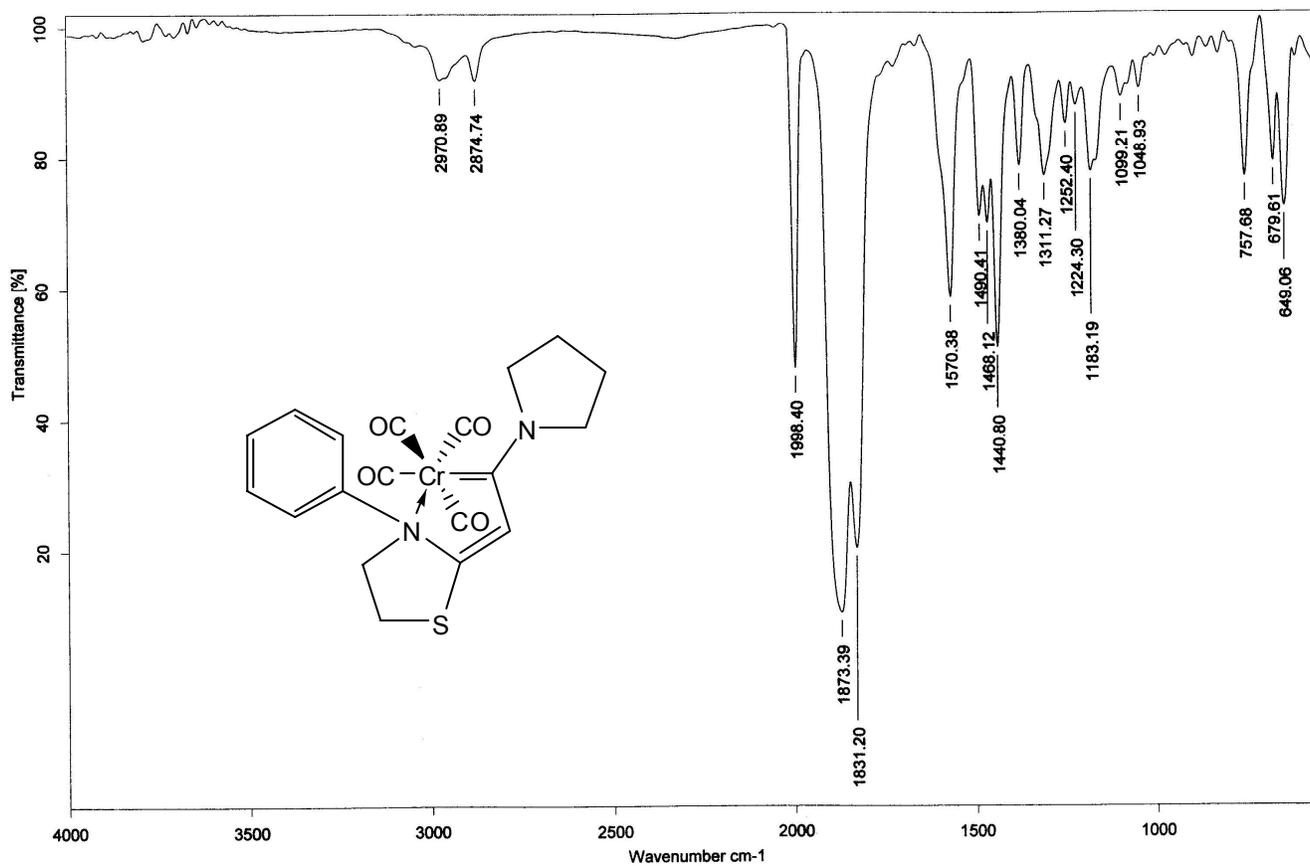
Así en el espectro de masas (espectro 6) del complejo **5a**, se asigna el pico en 422 *m/z* al ión molecular, no obstante, que no corresponde al peso molecular del complejo esperado ya que se encuentra 28 *m/z* por debajo; la diferencia entre el peso molecular esperado de 450 y el pico de 422 *m/z* se puede deber a que la resolución de la técnica empleada no es muy adecuada para este compuesto o en otro caso extremo a la disociación espontánea de un carbonilo metálico y la coordinación al metal de uno de los heteroátomos. El complejo presenta el patrón de fragmentación característico de estos compuestos en 422, 394, 366, 338 y 310 *m/z* que corresponden a la pérdida de los grupos carbonilo, en 259 *m/z* hace referencia a la pérdida del átomo de tungsteno y de los carbonilos metálicos más una unidad ($M^+ - ^{52}Cr(CO)_4 + 1$) con el cual se deduce que se ha formado el ciclo de cinco miembros, 1,3-tiazolidina. Además en el

espectro no es observada, en ningún momento, la típica distribución isotópica del bromo, lo que corrobora una reacción de dialquilación con formación de un ciclo.



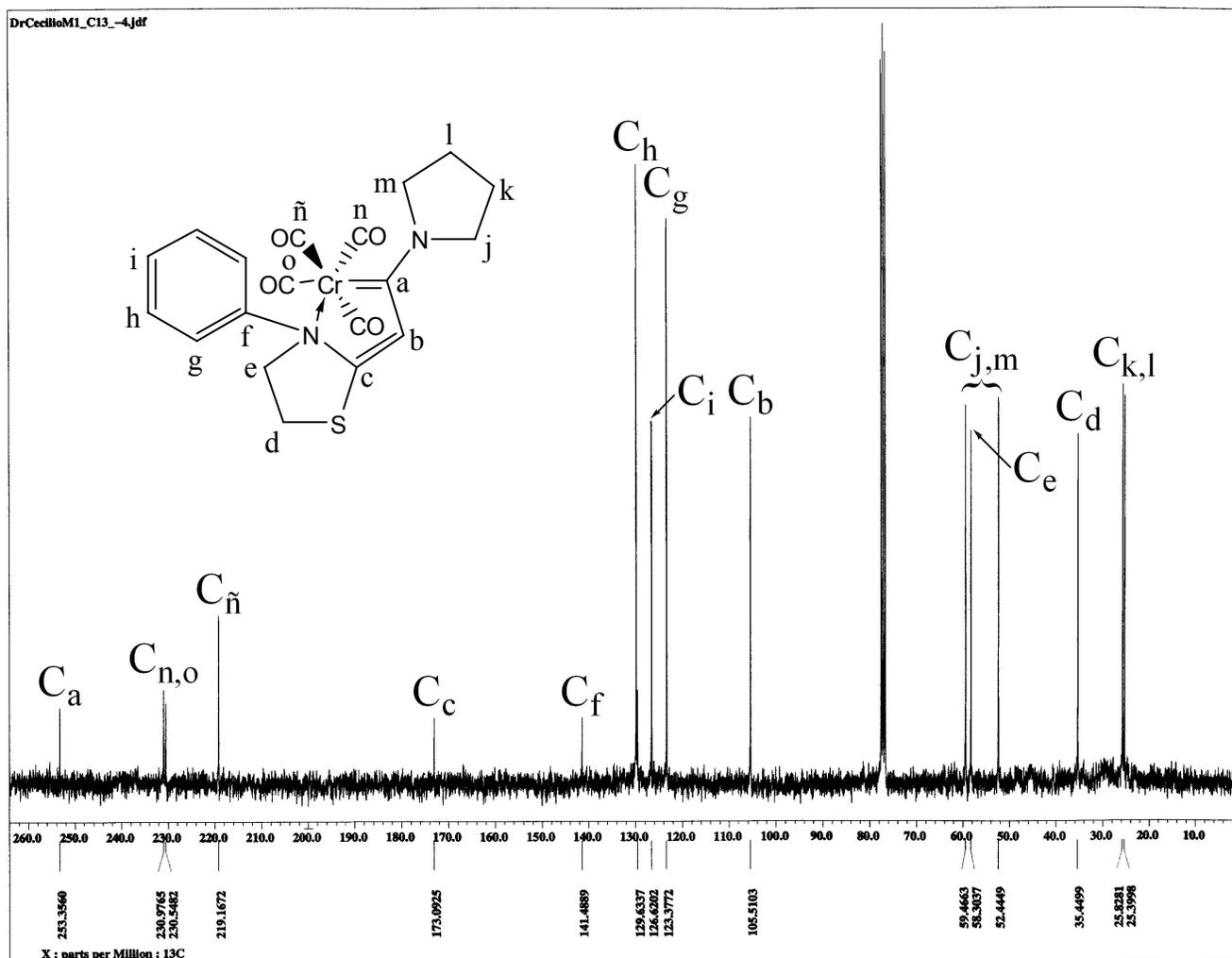
Espectro 6. Espectro de Masas (FAB⁺) de **5a**

En la espectroscopía de infrarrojo (espectro 7) del complejo **5a**, se puede apreciar las bandas de absorción que pertenecen a la vibración de los carbonilos metálicos en 1998, 1873 y 1831 cm^{-1} , esta última señal no se había observado antes y dado su desplazamiento se deduce que el átomo de cromo recibe una mayor donación electrónica por la coordinación de uno de los heteroátomos del nuevo ciclo, disminuyendo además en 28 m/z el peso molecular



Espectro 7. Espectro de IR (película) de **5a**

En el espectro de RMN de ¹H (espectro 8) del complejo **5a**, en 7.41 ppm se observa una señal múltiple que pertenece a los cinco hidrógenos del anillo aromático (H_{g-i}), en 6.06 ppm se encuentra una señal simple la cual se asocia al hidrógeno vinílico (H_b), en 4.32 y 3.38 ppm se presentan señales simple de los hidrógenos alfa al átomo de nitrógeno (H_j y H_m), la señal simple de 4.12 ppm pertenece a los hidrógenos del metileno (H_e) unido al átomo de nitrógeno del nuevo ciclo, mientras que la señal simple de 3.13 ppm corresponde a los hidrógenos de metileno (H_d) unido al átomo de azufre, la señal simple en 2.00 ppm se asocia a los de los hidrógenos beta al nitrógeno (H_{k-l}) de la pirrolidina.



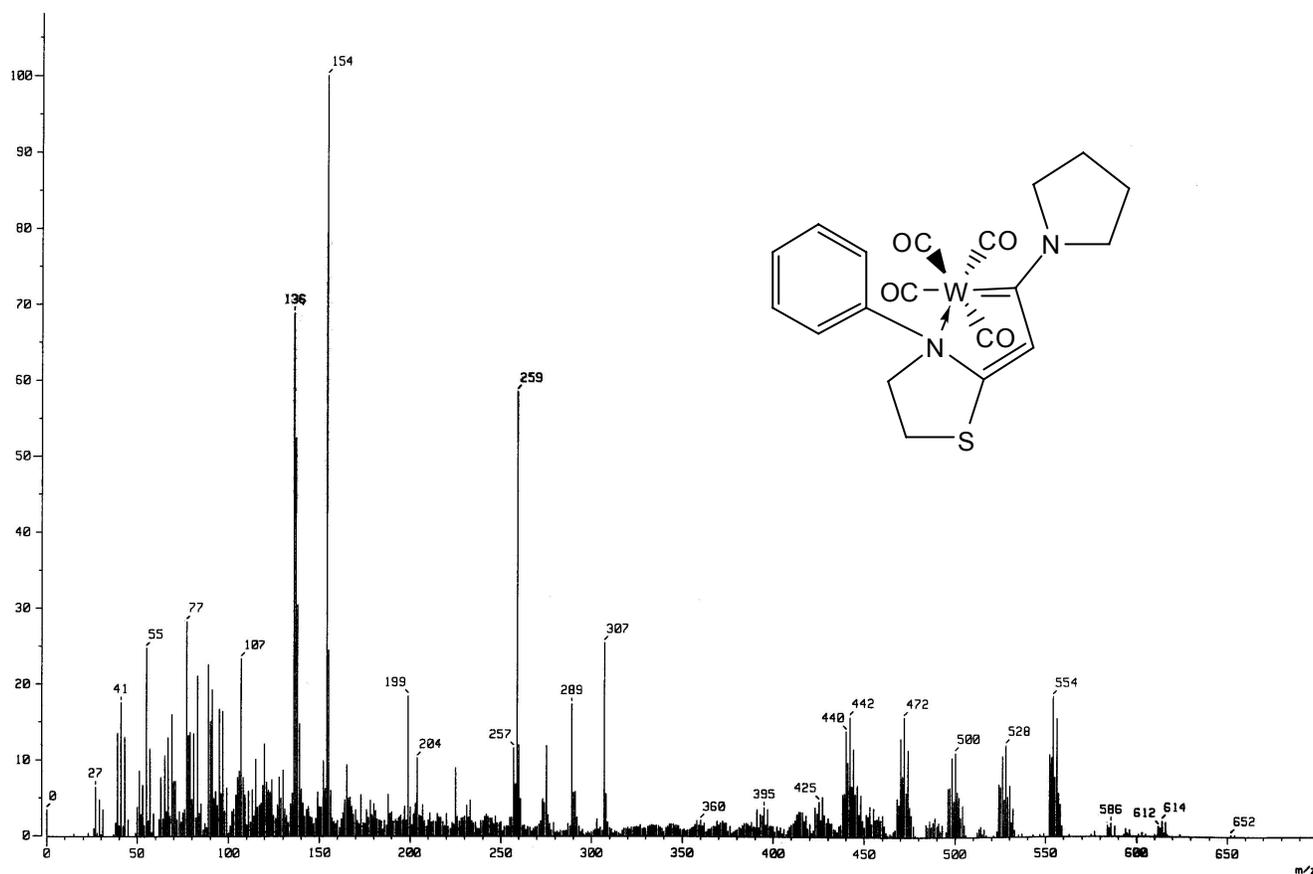
Espectro 9. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3) de **5a**

La síntesis del complejo **5b** se realizó de la misma forma que en el caso del complejo **5a**; los complejos **5a** y **5b** presentan resultados espectroscópicos prácticamente equivalentes, obteniéndose nuevamente de forma espontánea un compuesto con un heteroátomo coordinado al metal. En la tabla 9 se puede ver las principales señales en RMN de ^{13}C .

Complejo	C _{carbeno}	CO	SCN	C _{Ph} N	CH	NCH ₂	SCH ₂
5a	253.4	231.0, 230.6, 219.2	173.1	141.5	105.5	58.3	35.5
5b	236.9	213.8, 213.0, 203.2	172.1	141.4	106.3	58.3	37.3

Tabla 9. Comparación de los desplazamientos químicos en RMN de ^{13}C de los complejos **5a** y **5b**.

Al analizar que sucede con el resultado de la espectrometría de masas de **5b** (espectro 10), el ión molecular tampoco coincide para el valor esperado para 5B, ya que presenta 28 m/z menos, que confirman la coordinación de uno de los heteroátomos del nuevo ciclo al metal central, proponiéndose sea el átomo de nitrógeno, esperando corroborar esto a través del estudio por difracción de rayos X de monocristal.



Espectro 10. Espectro de Masas (FAB⁺) de **5b**

En la literatura se pueden encontrar compuestos con un fragmento cetena *N,S*-acetal sintetizados por Ortega *et al.* (compuesto **(a)**, figura 23)⁴⁷ y Rudolf *et al.* (compuesto **(b)**, figura 23)⁴⁰ en los cuales también forman ciclos tiazolidina, al analizar los desplazamientos químicos en RMN de ¹H y al contrastarlos con los complejos **5a** y **5b** se puede ver que son muy similares (tabla 10).

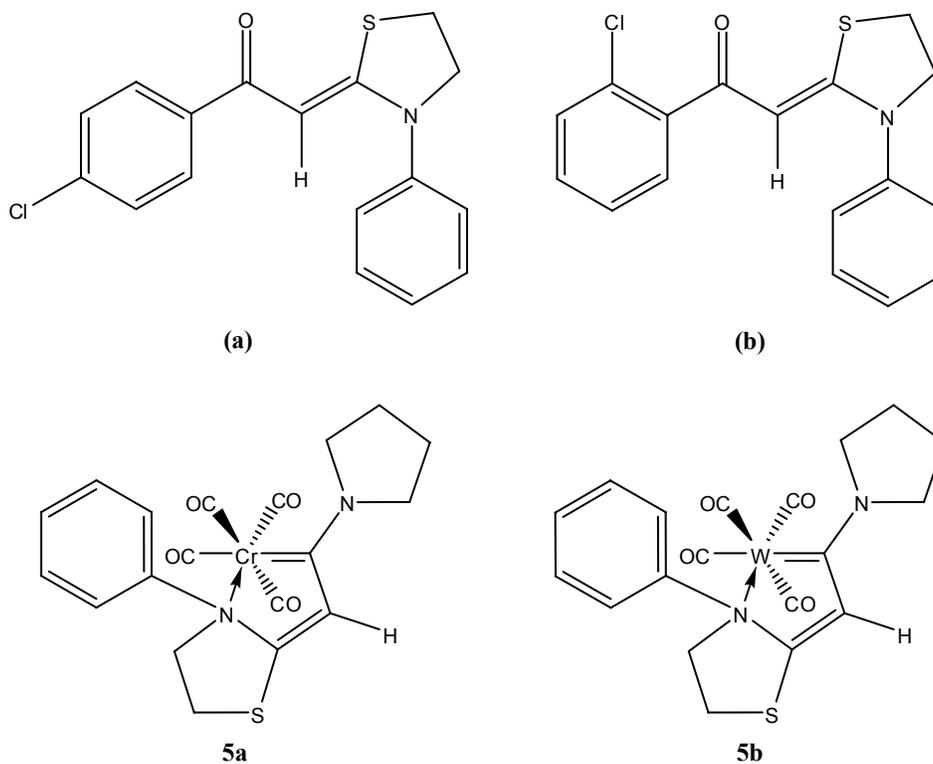


Figura 23. Estructuras de los compuestos que presentan un fragmento ceteno *N,S*-acetilado monometilado

Compuesto	C ₆ H ₅	=CH-	N-CH ₂	S-CH ₂
(a)	7.40-7.04	5.84	3.98	3.16
(b)	7.66-7.27	6.16	4.06	3.24
5a (M=Cr)	7.41	6.06	4.12	3.13
5b (M=W)	7.39	6.25	4.03	3.35

Tabla 10. Comparación de los desplazamientos químicos de RMN de ¹H

Conclusiones

- Fueron sintetizados el etoximetilcarbeno de cromo (0) y el de tungsteno (0) así como los aminocarbenos correspondientes por una reacción de sustitución nucleofílica con buenos rendimientos.
- Se desarrolló la síntesis de cuatro nuevos complejos carbénicos de Fischer que presentan un fragmento cetena *N,S*-acetal que podrán intervenir como sintones para la formación de nuevos compuestos orgánicos u organometálicos.
- Se logró confirmar la estructura del complejo carbénico de Fischer **3a** mediante su análisis por difracción de rayos X de monocristal.
- Los nuevos complejos carbénicos de Fischer **3a** y **4a** presentan el fragmento cetena *N,S*-acetal *S*-metilado y pueden dar pauta a la síntesis de otros compuestos empleando la parte cetena (tanto el doble enlace como algún heteroátomo o ambos) así como parte del carbeno o una conjunción de ambas partes.
- La síntesis de los nuevos complejos carbénicos de Fischer **5a** y **5b** presentan el fragmento cetena *N,S*-acetal con la formación de una tiazolidina y la disociación espontánea de un carbonilo metálico y la coordinación del átomo de nitrógeno de la tiazolidina al metal correspondiente.

Referencias

- 1 Chauvin, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3741. Schrock, R. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748. Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760.
- 2 J. Barluenga, M. A. Fernández-Rodríguez, E. Aguilar, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 539.
- 3 E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580.
- 4 Köbrich, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *98*, 5399.
- 5 Dötz, K. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 587; Reisesing, H-U. *Organomet. In Synthesis* **1989**, *2*, 311; *Ídem* **1990**, *9*, 3133.
- 6 Liu, S. T.; Reddy, K. R. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 315.
- 7 Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796; *Ídem* **1976**, *98*, 5399; Cooper, N. J. *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 25.
- 8 Crabtree, R. H. *The Organometallics Chemistry of Transition Metals*, 3a ed. Wiley Inter-Science, USA, **2001**. pp 292-301.
- 9 Cannizzo, L. F.; Grubbs, R. H. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2386.
- 10 *Ídem* **1985**, *50*, 2316.
- 11 Mills, O. S.; Redhouse, A. D. *J. Chem. Soc. A.* **1968**, 642.
- 12 Helgard, R.; Kruger, G. L.; Vijoen, H. W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, *9*, 1963.
- 13 Abel, E. W.; Stone, F. G.; Wilkinson, A. G. *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon: Oxford, USA, **1995**, p 389.
- 14 Xu, Y. C.; Wulff, W. D. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3263; You, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7471.
- 15 Wulff, W. D.; Anderson, B. A.; Toole, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5485.
- 16 Wulff, W. D. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3642.
- 17 Connor, J. A.; Fischer, E. O. *J. Chem. Soc. A.* **1969**, 578; Álvarez, C.; *et al. Organometallics* **1989**, *8*, 2253; Parlier, A.; *et al. J. Organomet. Chem.* **1990**, *381*, 191.
- 18 Bernasconi, C. F.; Ali, M.; Lu, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1352

- 19 Elschenbroick, C.; Salzer, A. *Organometallics*, VCH Publisher: New York, **1989**, p 214; Yamamoto, A. *Organotransition Metal Chemistry*, John Wiley & Sons: USA, **1986**, p 125; Crabtree, R. H. *The Organometallics Chemistry of the Transition Metals*, John Wiley & Sons: USA, **1998**, p 248.
- 20 Lattuada, L.; Licandro, E.; Maiorana, S.; Molinari, H.; Papagni, A. *Organometallics* **1991**, *10*, 807.
- 21 López-Cortés, J. G.; Contreras, L. F.; Ortega-Alfaro, M. C.; Toscano, R. A.; Álvarez-Toledano, C.; Rudler, H. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2229.
- 22 López-Cortés, J. G.; Samano-Galindo, A.; Ortega-Alfaro, M. C.; Toscano, R. A.; Rudler, H. Parlier, A.; Álvarez-Toledano, C. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3664.
- 23 Aumann, R.; Heinen, H. *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 537.
- 24 Wulff, W. D.; Gilbertson, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 503.
- 25 Powers, T. S.; Shi, Y.; Wilson, K.; Wulff, W. D. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6882.
- 26 Wang, H. Hsung, R. P. Wulff, W. D. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1849.
- 27 Anderson, B. A.; Wulff, W. D.; Rahm, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4602.
- 28 Weidmann, T; Sünkel, K.; Beck W. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 219.
- 29 Hegedus, L. S. *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules*, University Science Book, Mill Valley, **1994**, pp 153-154.
- 30 Barluenga, J.; Fañanas, F. J. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4957.
- 31 Staudinger, H. *Ber.* **1905**, *38*, 1735.
- 32 Weyler, W. Jr. *et al. Org. Syn.* **1988**, *6*, 210.
- 33 Wolff, L.; Krüche, R. *Ann.* **1912**, *394*, 25.
- 34 Wheeler, T. N.; Meinwald, J. *Org. Syn.* **1988**, *6*, 840.
- 35 Smith, L. I.; Hoehn, H. H. *Org. Syn.* **1955**, *3*, 356.
- 36 Newman, M. S.; Beal, P. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 5163.
- 37 Schmidlin, J.; Bergman, M. *Ber.* **1910**, *43*, 2821; Al, J. *Angew. Chem.* **1932**, *45*, 545.
- 38 Kirmse, W. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, *2002*, 2193-2256.

- 39 Gompper, R.; Schaefer, H. *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 591.
- 40 Rudolf, W. D.; Shierhorn, A.; Augustin, M. *Tetrahedron* **1979**, *35*, 551.
- 41 Ainsworth, C.; Kuo, Y.N.; *J. Organomet. Chem.* **1972**, *46*, 73.
- 42 Lamazouère, A. M.; Darré, F.; Sotiropoulos, J. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1975**, *9-10*, 2269.
- 43 Altomare, G.; Cascarano, C.; Giacovazzo, A.; Guagliardi, A.; Burla, M. C.; Polidori, G.; Canalli, M. J.; *Appl. Cryst.* **1994**, *27*, 435
- 44 Sheldrick, G.M. *Shelxl-97, Program for refinement of Cristal Structures*, University of Goettingen, Germany, **1997**.
- 45 Aumann, R.; Fischer, E. O. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1967**, *6*, 879. Fischer, E. O.; Maasböl, A. *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2445. Senoff, C. V.; Lam, G. T.; Malkiewich, C. D. *Inorg. Synth.* **1978**, *17*, 95.
- 46 Connor, J. A.; Lloyd, J. P. *J. Chem, Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1470. Fischer, E. O.; Schmidt, K. R.; Kalbfus, W; *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 3893. Rudler, H. *et al. J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 245.
- 47 Ortega, M. C.; Álvarez, C.; López, J. *et al. Arkivoc* **2005**, *6*, 356
- 48 Gompper, R.; Topfl, W. *Chem Ber.* **1962**, *95*, 2871
- 49 Para el caso de este desplazamiento químico, el intervalo que reporta el autor consiste en 9 hidrógenos que corresponden a los dos anillos aromáticos presentes en la molécula.
- 50 Epszajn, J.; Jozwiak, A.; Krysiak, J. K.; Lucka, D.; *Tetrahedron* **1996**, *52*, 11025